

**Das Mischkristallverhalten des Biotites  
im Temperaturbereich 500-700° C bei  
Wasserdampfdrucken von 250-2000 bar.**

**Inaugural-Dissertation**

**zur Erlangung der Würde eines Doktors**

**der Naturwissenschaften**

**des Fachbereichs Geowissenschaften**

**der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**vorgelegt von**

**Sigmar Schulien**

**aus Besseringen/Saar**

**Marburg/Lahn 1973**



# **Das Mischkristallverhalten des Biotites im Temperaturbereich 500-700° C bei Wasserdampfdrucken von 250-2000 bar.**

**Inaugural - Dissertation**

zur Erlangung der Würde eines Doktors

der Naturwissenschaften

des Fachbereichs Geowissenschaften

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

**Sigmar Schulien**

**aus Besseringen/Saar**

**Marburg/Lahn 1973**

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Geowissenschaften  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn  
als

Dissertation angenommen

25.9.73

Tag der mündlichen Prüfung

27.11.73

Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Hellner

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. S. Hafner

## INHALTSVERZEICHNIS

=====

|          |                                                                                      |    |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.       | EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....                                                  | 1  |
| 2.       | EXPERIMENTELLER TEIL                                                                 |    |
| 2.1.     | Herstellung der synthetischen Biotite.....                                           | 10 |
| 2.2.     | Versuchsordnung.....                                                                 | 11 |
| 2.2.1.   | Die Technik der festen Puffer.....                                                   | 15 |
| 2.3.     | Analysenmethoden.....                                                                | 17 |
| 2.3.1.   | Mg- und Fe- Bestimmung in der Salzphase.....                                         | 19 |
| 2.3.1.1. | Magnesium-Eichkurve.....                                                             | 20 |
| 2.3.1.2. | Eisen-Eichkurve.....                                                                 | 21 |
| 2.3.2.   | Mg- und Fe- Bestimmung im Biotit.....                                                | 24 |
| 2.3.2.1. | Der Biotitaufschluß.....                                                             | 25 |
| 2.4.     | Fehlerbetrachtung.....                                                               | 26 |
| 3.       | VERSUCHSERGEBNISSE                                                                   |    |
| 3.1.     | Die Chloritisierung der Biotite durch verdünnte<br>Salzlösungen.....                 | 28 |
| 3.2.     | Meßdaten zur Mg/Fe- Verteilung zwischen Biotit<br>und Salzphase.....                 | 33 |
| 3.2.1.   | Graphische Darstellungsmethoden                                                      |    |
| 3.2.1.1. | Darstellung in Zusammensetzungsdiagrammen.....                                       | 33 |
| 3.2.1.2. | Darstellung in Roozeboomdiagrammen.....                                              | 42 |
| 3.2.2.   | Einfluß der Salzkonzentrationen und des<br>Druckes auf die Gleichgewichtskurven..... | 50 |

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 3.2.3. Einfluß der Temperatur auf die             |    |
| Gleichgewichtskurven.....                         | 51 |
| 3.3. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten..... | 54 |
| 3.3.1. Druckabhängigkeit der Gleichgewichts-      |    |
| konstanten.....                                   | 57 |
| 3.3.2. Temperaturabhängigkeit der Gleichge-       |    |
| wichtskonstanten.....                             | 58 |
| 3.4. Berechnung der Reaktionsenthalpie.....       | 61 |
| 3.5. Die Mg/Fe- Verteilung zwischen Biotit und    |    |
| Olivin im Temperaturbereich 550-650° C.....       | 63 |
| 4. ZUSAMMENFASSUNG.....                           | 70 |
| 5. LITERATURVERZEICHNIS.....                      | 74 |
| ANHANG: Meßergebnisse in Tabellen.....            | 85 |

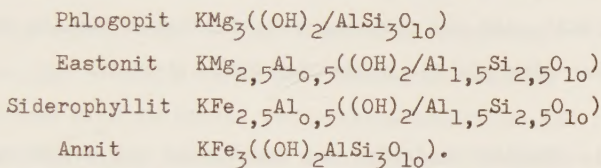
# VERZEICHNIS der ABDILDUNGEN =====

| Abb. | Seite                                                                                                                                                               |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1    | Eichkurve für die Mg- Bestimmungen.....20                                                                                                                           |
| 2    | Eichkurve für die Fe- Bestimmungen.....22                                                                                                                           |
| 3    | Pulverdiagramm mit dem Norelco-Zählrohrdiffrakto-<br>meter, das den(001)- Reflex des Biotites sowie den<br>(001)- und den(002)- Reflex des Chlorites enthält.....28 |
| 4    | 650° C- und 500° C- Isothermen für die beginnende<br>Chloritisierung des Biotites.....32                                                                            |
| 5    | Konnodendiagramm für den Mg/Fe- Austausch<br>zwischen Biotit und Salzphase bei 700° C.....34                                                                        |
| 6    | Konnodendiagramm für den Mg/Fe- Austausch bei 650° C 38                                                                                                             |
| 7    | Konnodendiagramm für den Mg/Fe- Austausch<br>bei 600° C.....39                                                                                                      |
| 8    | Konnodendiagramm für den Mg/Fe- Austausch<br>bei 550° C.....40                                                                                                      |
| 9    | Konnodendiagramm für den Mg/Fe- Austausch<br>bei 500° C.....41                                                                                                      |
| 10   | Roozeboomdiagramm für die Gleichgewichtsver-<br>teilung von $Mg^{2+}$ und $Fe^{2+}$ zwischen Biotit und<br>Salzphase bei 700° C.....44                              |
| 11   | Roozeboomdiagramm für die Gleichgewichtsver-<br>teilung von $Mg^{2+}$ und $Fe^{2+}$ bei 650° C.....46                                                               |

|    |                                                                                                                                                  |    |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 12 | Roozeboomdiagramm für die Gleichgewichtsverteilung von $Mg^{2+}$ und $Fe^{2+}$ bei $600^{\circ} C$ .....                                         | 47 |
| 13 | Roozeboomdiagramm für die Gleichgewichtsverteilung von $Mg^{2+}$ und $Fe^{2+}$ bei $550^{\circ} C$ .....                                         | 48 |
| 14 | Roozeboomdiagramm für die Gleichgewichtsverteilung von $Mg^{2+}$ und $Fe^{2+}$ bei $500^{\circ} C$ .....                                         | 49 |
| 15 | Gleichgewichtsisothermen für die $Mg^{2+}/Fe^{2+}$ - Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bei $700, 650, 600, 550$ und $500^{\circ} C$ ..... | 52 |
| 16 | $\ln K$ für die Verteilung von $Mg^{2+}$ und $Fe^{2+}$ zwischen Biotit und Salzphase gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.....                        | 59 |
| 17 | Gleichgewichtsisothermen für die $Mg^{2+}/Fe^{2+}$ - Verteilung zwischen (1) Olivin-Salzphase und (2) Biotit-Salzphase bei $650^{\circ} C$ ..... | 67 |
| 18 | Gleichgewichtsisothermen für die $Mg^{2+}/Fe^{2+}$ - Verteilung zwischen (1) Olivin-Salzphase und (2) Biotit-Salzphase bei $600^{\circ} C$ ..... | 68 |
| 19 | Gleichgewichtsisothermen für die $Mg^{2+}/Fe^{2+}$ - Verteilung zwischen (1) Olivin-Salzphase und (2) Biotit-Salzphase bei $550^{\circ} C$ ..... | 69 |

1. E I N L E I T U N G und P R O B L E M -  
S T E L L U N G.

Der Biotit bildet eine Mischkristallreihe mit den 4 Endgliedern



Er ist der Hauptvertreter der trioktaedrischen Glimmer, die Oktaederpositionen der Glimmerstruktur sind vollständig aufgefüllt mit Mg, Fe und teilweise Al. Wir beobachten in der Natur, daß die Biotitmischkristalle wichtige  $\text{Mg}^{2+}$  - und  $\text{Fe}^{2+}$  - Träger unter den Silikaten sind und daß sie sowohl in magmatischen als auch in metamorphen Gesteinen weit verbreitet sind. Sie treten in regional- und kontaktmetamorphen Gesteinen auf und sind in einem großen Temperatur- und Druckbereich der Metamorphose stabil. Auch im Bereich der magmatischen Gesteine sind sie von den sauren bis hin zu den ultrabasischen Gesteinstypen vertreten.

Aus vielen Untersuchungen ist bekannt, daß sich der Chemismus der Biotitmischkristalle, besonders deutlich das Mg/Fe - Verhältnis merklich ändert mit den Bildungsbedingungen der Gesteine, in denen sie auftreten. BARTH (1936) beobachtete an metamorphen Gesteinen von Dutchess County, daß die Biotite um so Mg-reicher werden, je höher meta-

morph die Gesteine sind. Ebenso werden in magmatischen Gesteinen die Biotite um so Mg- reicher, je höher die Kristallisationstemperatur der Gesteine liegt (HEINRICH, (1946)). An zonar gebauten Biotiten beobachtete RIMSAITE (1967), daß die frühauskristallisierten Biotite Mg- reicher sind als die spätauskristallisierten.

Die Stabilitätsfelder der Endglieder und der Mischkristallreihe des Biotites in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Wasserdampfdruck und dem Sauerstoffpartialdruck sind sehr gründlich von YODER & EUGSTER (1954), EUGSTER & WONES (1962) und WONES & EUGSTER (1965) untersucht worden. Über die experimentelle Bestimmung des Mg/Fe - Verhältnisses in Biotiten in Abhängigkeit vom Druck, von der Temperatur und vom Chemismus eines Systems liegen bisher keine Daten vor. In dieser Arbeit sollte experimentell die Verteilung von Mg und Fe zwischen Biotit und einer wässerigen Salzphase bestimmt werden. Es sollte untersucht werden, welcher Zusammenhang zwischen der Mg/Fe - Verteilung und der Bildungstemperatur der Biotite besteht.

Zu diesem Zweck wurde aus dem Mischkristallfeld der Biotite die Phlogopit - Annit - Reihe ausgewählt, in der die Oktaederplätze der Biotitstruktur ausschließlich von Mg- und Fe- Ionen besetzt sind. Dies ist der experimentell

einfachste Fall, weil er ein quasi-binäres System darstellt, dessen thermodynamische Beschreibung noch relativ übersichtlich ist.

Im Temperaturbereich  $500^{\circ} - 700^{\circ} \text{ C}$  und bei Wasserdampfdrucken von 250 - 2000 b wurde untersucht, welches Mg/Fe-Verhältnis sich im Biotit bei unterschiedlichem Mg/Fe-Angebot aus einer Lösung für die einzelnen Temperaturen einstellt. Als Reaktionspartner für die Biotite wurden zweimolare (Mg, Fe)-Chloridlösungen bzw. (Mg, Fe)-Fluoridlösungen gewählt.

Folgende Gründe führten zur Wahl der Salzlösungen:

- (1) Gleichgewichte zwischen Kristallen und fluiden Salzphasen sind für das Verständnis von metamorphen Prozessen von fundamentaler Bedeutung. Untersuchungen von ROEDDER (1958) und vielen anderen Autoren ergaben, daß Flüssigkeitseinschlüsse, die überall in Mineralien der magmatischen und metamorphen Gesteine auftreten, aus 2 - 5 molaren Salzlösungen bestehen. Das bedeutet, daß die Aus- und Umkristallisation der Gesteine gewöhnlich in Gegenwart einer fluiden Salzphase abläuft.

- (2) Es sollte untersucht werden, welchen Einfluß hydrothermale Lösungen auf die Stabilität des Biotites haben.
- (3) Der Austausch von  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  zwischen der Salzphase und der Silikatphase läuft rasch ab, so daß das chemische Gleichgewicht sich nach kurzer Zeit eingestellt hat.
- (4) Nach dem Reaktionsablauf können beide Phasen gut voneinander getrennt werden, so daß die  $Mg^{2+}/Fe^{2+}$  - Verteilung zwischen den beiden Phasen analytisch gut bestimmbar ist.
- (5) Verdünnte Salzlösungen verhalten sich wie ideale Mischungen, auch in Temperatur - und Druckbereichen, wie sie bei diesen Experimenten erreicht wurden. Das haben jüngste Untersuchungen von ORVILLE (1972) gezeigt. Salzlösungen eignen sich daher gut für Untersuchungen von Mischphasen, deren Mischkristallverhalten in einem größeren Temperaturbereich getestet werden soll. ORVILLE (1963) hatte erstmals mit Hilfe von Chloridlösungen das Mischkristallverhalten der Alkalifeldspäte in einem größeren Temperaturbereich untersuchen und die Mischungslücke im System der Alkalifeldspäte abtasten können. Mit Hilfe der Salzlösungen konnte das Mischkristallverhalten des Biotites im Tempera-

turbereich 500 - 700° C und über den gesamten im Biotit möglichen Fe-Mg- Konzentrationsbereich überprüft werden.

Lange Zeit galt die Phlogopit - Annit - Reihe als eine kontinuierliche und lückenlose Mischkristallreihe, da weder optisch noch röntgenographisch Entmischungsercheinungen in dieser Reihe gefunden wurden. WINCHELL schrieb 1935: "Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Phlogopite und Biotite lassen auf eine vollständige Mischkristallreihe zwischen Mg- reichen und Fe- reichen Gliedern schließen." In letzter Zeit sind einige Arbeiten mit gegensätzlichen Meinungen über das Mischkristallverhalten der Biotite veröffentlicht worden. RIMSAITE (1967) glaubte in ihrer umfassenden Arbeit über die Biotite eine Diskontinuität in der Phlogopit - Annit - Reihe gefunden zu haben. Sie stellte fest, daß bei zonar gebauten Biotiten kein kontinuierlicher Übergang von den Mg- zu den Fe- reichen Biotiten zu beobachten ist. WONES & EUGSTER (1965) vermuteten in ihrer bedeutenden Arbeit über die Stabilitätsbereiche der Biotitmischkristalle ein deutliches Abweichen der Biotite vom Verhalten idealer Mischungen. Dieser Vermutung widersprach MUELLER (1972) in einem Diskussionsbeitrag über das Mischkristallverhalten des Biotites. Da bisher noch keine experimentellen Daten über das Mischkristallverhalten des Biotites vorlagen, wurde in

dieser Arbeit versucht, mit Hilfe von vollständigen Verteilungsisothermen zur Klärung der Frage des Biotitmischkristallverhaltens beizutragen.

Die Elementverteilung zwischen koexistenten Mischphasen in Gesteinen ist vielfach dazu benutzt worden, Aussagen über die physikalisch - chemischen Bildungsbedingungen der Gesteine zu erhalten. Der Verteilungskoeffizient  $K_D$ , der die Gleichgewichtsverteilung von Elementen zwischen koexistenten Mischphasen wiedergibt, wurde oft auf seine Anwendbarkeit als "Geologisches Thermometer" untersucht und teilweise auch erfolgreich angewendet, z.B. im BARTH'schen Feldspatthermometer (1956) und im FeS-ZnS-Thermometer von KULLERUD (1953).

Aus seiner Berechnung wurden Rückschlüsse auf die Temperatur gezogen, bei der die Gleichgewichtsverteilung einer natürlichen Gesteinsparagenese eingefroren wurde. Dies ist aber nur möglich, wenn  $K_D$  für eine Temperatur über den gesamten möglichen Konzentrationsbereich eines Mischkristallpaares konstant ist. Ist  $K_D$  konzentrationsabhängig, so können die analytisch leicht zugänglichen Molenbrüche nicht mehr zur Berechnung der Gleichgewichtsverteilung angewendet werden, falls exakte Daten über die Temperatur der Gleichgewichtseinstellung erhalten werden sollen. In diesem Fall müssen die Aktivitäten der austauschbaren Komponenten der Mischphasen eingeführt werden.

$K_D$  ist konzentrationsabhängig, wenn die Mischphasen vom Verhalten idealer Mischungen abweichen. Daher ist das Mischkristallverhalten von Phasen, die als Träger von charakteristischen Elementen in der geologischen Thermometrie eine Rolle spielen, von entscheidender Bedeutung.

Das durchsichtigste und thermodynamisch einfachste Modell zur Beschreibung des Mischkristallverhaltens ist das Modell der idealen Lösungen. Es bietet den Vorteil, daß man die analytisch leicht bestimmbaren Molenbrüche zur Beschreibung des Mischkristallverhaltens von Phasen verwenden kann. Es basiert auf den Experimenten von W. HENRY (1803), der es an Gleichgewichten zwischen Gasen und Flüssigkeiten überprüfte. Auch auf feste Mischphasen sollte es anwendbar sein, da Mischkristalle als homogene feste Lösungen betrachtet werden können. Bedingung für die Behandlung von Mischkristallen nach dem Modell der idealen Lösungen ist, daß bei Mischkristallen, in denen 2 Komponenten z.B. 2 Ionen, austauschbar sind, diese Ionen annähernd gleiche Ionengröße und -ladung besitzen und in der Mischkristallstruktur Gitterplätze einnehmen, in denen sich die beiden Ionen in jedem Konzentrationsverhältnis ersetzen können, ohne daß das Gittergerüst verändert wird. Diese Voraussetzungen werden sehr gut von den meisten Fe/Mg-Silikaten erfüllt, die fast alle vollständige isomorphe Mischkristallreihen bilden und die zudem petrographisch weit verbreitet sind.

Erste Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Modells der idealen Lösungen auf feste Mischphasen gehen auf HILL et al. (1940) zurück, die dieses Modell an festen Salzphasen und ihren wässerigen Lösungen studierten. Seine Gültigkeit bei der Anwendung auf Isotopengleichgewichte wurde von UREY und Mitarbeitern (1935, 1947) nachgewiesen, der auch auf die geochemischen Anwendungsmöglichkeiten der Isotopenfraktionierung hinwies.

RAMBERG & DE VORE (1951) wendeten es erstmals auf Silikatmischkristalle an. Sie versuchten aus der Verteilung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  zwischen Olivin und Orthopyroxen in natürlichen Gesteinsparagenesen mit Hilfe des Modells der idealen Lösungen Aussagen über die Bildungstemperaturen der einzelnen Gesteine zu machen. Im Anschluß an die Arbeiten von RAMBERG & DE VORE ist eine Vielzahl von Arbeiten erschienen, die mit Hilfe der Mg/Fe - Verteilung zwischen koexistenten Silikatmischkristallen in natürlichen Paragenesen Aufschluß über die physikalischen Bildungsbedingungen solcher Gesteine zu erhalten versuchten. Zitiert seien Arbeiten von KRETZ (1959, 1960)(1961), MUELLER (1960, 1972), SAXENA (1968, 1969), GORBATSCHEV (1969), HIETANEN (1971) und SEN & CHAKRABORTY (1968), in denen Biotit als eine Silikatphase untersucht wurde. Bei diesen Untersuchungen erhält man zwar Verteilungsdaten, aber die Temperatur und der Druck, bei denen die Verteilungsgleichgewichte eingefroren wurden, sind unbestimmt.

Erst in den letzten Jahren wurde damit begonnen, die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten in koexistenten Mg, Fe- Silikaten experimentell im gesamten Konzentrationsbereich der Mischkristalle zu bestimmen. Im wesentlichen wurden diese Untersuchungen am System Olivin - Pyroxen von NAFZIGER & MUAN (1967), LARIMER (1968) und MEDARIS (1969) durchgeführt.

Eine weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, die Möglichkeit zu testen, ob die Mg/Fe - Verteilung in der Paragenese Biotit - Olivin, dessen Mischkristallverhalten in einer früheren Arbeit untersucht worden ist (SCHULIEN, FRIEDRICHSEN & HELLNER, (1970)) als geologisches Thermometer für Gesteine verwendet werden kann, in denen Olivin und Biotit miteinander koexistieren.

## 2. EXPERIMENTELLER TEIL

### 2.1. Herstellung der synthetischen Biotite.

Als Reaktionspartner für den Mg/Fe- Austausch wurden 2- molare  $(\text{Mg,Fe})\text{Cl}_2$  - Lösungen und synthetische Biotite verwendet. Die Biotite wurden entsprechend ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  im Kationenverhältnis  $\text{K}:(\text{Mg,Fe}) : \text{Al} : \text{Si} = 1:3:1:3$  aus folgenden Verbindungen synthetisiert:

|                                                          |                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{KHCO}_3$                                          | (Merck 4854)                                                                                                                |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$                           | (Merck 1095)                                                                                                                |
| $\text{SiO}_2$ , rein, wasserfrei (Riedel-de Haën 13719) |                                                                                                                             |
| $\text{MgO}$                                             | (Merck 5866)                                                                                                                |
| $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       | hergestellt aus $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$<br>• $6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . |

Diese Ausgangssubstanzen wurden zunächst durch chemische Analyse auf ihre Reinheit geprüft. Dann wurden  $\text{KHCO}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  in einem Achatmörser unter Aceton in solchen Molverhältnissen gründlich miteinander vermischt, daß sich die Ausgangsmischungen folgender 5 Glieder der Biotitmischkristallreihe bildeten:

$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ;  $\text{K}(\text{Mg}_{75}\text{Fe}_{25})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ;  $\text{K}(\text{Mg}_{50}\text{Fe}_{50})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ;  $\text{K}(\text{Mg}_{25}\text{Fe}_{75})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ;  $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .  
Die Ausgangsmischungen wurden in Silberrohrchen gefüllt, diese zugeschweißt und in geschlossenen Druckbomben vom MOREY - Typ auf  $500^\circ \text{C}$  erhitzt und einem Wasserdampfdruck von

1500 - 2000 bar ausgesetzt. (EUGSTER & WONES, 1963) Die zur Stabilisierung des  $\text{Fe}^{2+}$  - Iones und des Biotites nötigen Sauerstoffpartialdrucke wurden nach der von (EUGSTER 1957) beschriebenen Puffertechnik eingestellt mit einem Gemisch aus Eisenpulver und Magnetit, wie es HINRICHSSEN (1966) und SCHÜRMANN (1966) bei ihren hydrothermalen Untersuchungen verwendet haben.

Nach einer Synthesedauer von 120 - 144 Stunden wurden die synthetisierten Biotite röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit überprüft. Das Mg/Fe- Molverhältnis der Biotite wurde nach dem in Abschnitt 2.3.1. und 2.3.2. beschriebenem Verfahren mit Hilfe des Atom-Absorptions-Spektralphotometers Modell PM 4 Q 2 der Firma Zeiss bestimmt. Die Abweichungen von dem aus den Mischungen zu erwartenden Mg/Fe- Molverhältnis in den Biotiten lag bei maximal 3 Mol - %.

## 2.2. Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in geschlossenen Bomben des MOREY - Typs, bestehend aus Stellite, durchgeführt. (HINRICHSSEN 1966, SCHÜRMANN 1966) Als Reaktionsraum der Bomben diente eine Innenbohrung von 10 mm Durchmesser und 170 - 180 mm Länge. Das entspricht einem Volumen von 13,3 - 14,1 cm<sup>3</sup>. Die Druckbomben wurden alle in Temperöfen mit konstanter Innentemperatur auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Einstellung der Versuchstemperatur am Bombenkörper wurde dadurch überprüft, daß in den Innenraum der Trockenschränke in Höhe

der Druckbomben ein  $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ /Pt- Thermoelement eingeführt wurde, das vorher geeicht worden war. Als Temperaturfixpunkt zur Eichung dienten der Siedepunkt von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $100^\circ \text{C}$ ), der Schmelzpunkt von  $\text{KNO}_3$  ( $336^\circ \text{C}$ ) und der Schmelzpunkt von  $\text{NaCl}$  ( $800,5^\circ \text{C}$ ). Die am Bombenkörper gemessene Temperatur wurde an einem Kompensationsschreiber registriert, sodaß die Temperatureinstellung über den gesamten Versuchszeitraum kontrolliert werden konnte. Der Fehler bei der Temperaturmessung lag innerhalb  $\pm 5^\circ \text{C}$ .

Im Reaktionsraum der Druckbombe wurde der für jeden Versuch gewünschte Druck zwischen 250 und 2000 bar als Wasserdampfdruck eingestellt. Die zur Druckeinstellung erforderliche Wassermenge wurde aus dem Volumen des Reaktionsraumes der Bombe und den von HOLSER & KENNEDY (1959) errechneten Wasserdampfgehalt bestimmt. Die Druckangabe ist mit einem Fehler von etwa 10 - 15% behaftet. Diese relativ große Ungenauigkeit der Druckmessung beeinträchtigt die Versuchsergebnisse nicht, da weder die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion noch der Verteilungskoeffizient von Druckschwankungen im Bereich von 250 - 2000 bar meßbar beeinflusst werden.

Reaktionsgefäße für die Mg/Fe- Austauschversuche waren Röhren aus einer Palladium - Silber - Legierung. Silberrohren, die bei der Synthetisierung der Biotite verwendet worden waren, konnten bei den Austauschversuchen mit den Salzphasen nicht benützt werden, da Silber bei den Versuchs-

temperaturen von  $500^{\circ}\text{C}$  und mehr korrodierte. Das ist möglicherweise auf die den Salzlösungen zugefügten Alkalihalogenide zurückzuführen, da bei den früheren Untersuchungen über die Mg/Fe- Verteilung zwischen Olivin ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ) und 2- molaren  $(\text{Mg,Fe})\text{Cl}_2$ - Lösungen die Korrosion des Silbers auch bei Temperaturen bis  $650^{\circ}\text{C}$  nicht beobachtet wurde. Goldröhrchen konnten für diese Austauschversuche ebenfalls nicht verwendet werden, da sie ebenso wie die Silber- röhrchen angegriffen wurden. Platinröhrchen werden zwar nicht von Alkalihalogeniden angegriffen (ORVILLE 1963), aber die Löslichkeit von Eisen in Platin ist beträchtlich. Nach Untersuchungsergebnissen von MUAN (1963) sind für Versuche mit Eisenverbindungen bei höheren Temperaturen Reaktions- gefäße aus Palladium - Silber - Legierungen besonders geeignet. Sie haben auch den Vorteil , daß sie von Alkalihalogeniden nicht angegriffen werden und für Wasserstoff gut durchlässig sind. Für Austauschreaktionen wurden daher  $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$  - Röhrchen verwendet.

Der Durchmesser der  $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$  - Röhrchen betrug 3 mm, ihre Wanddicke 0,1 mm. Die Länge der Röhrchen wurde so berechnet, daß für jeden Versuch der Wasserdampfdruck im Inneren des Röhrchens gleich dem Wasserdampfdruck im Reaktionsraum der Bombe war. Die Röhrchen waren zwischen 90 mm und 165 mm lang. In diese Röhrchen wurden 50 mg synthetischer Biotit eingefüllt und eine derart berechnete Menge 2- molarer

(Mg,Fe)Cl<sub>2</sub>- Lösung, daß das Kationenverhältnis (Mg+Fe)<sub>Biotit</sub> / (Mg+Fe)<sub>Salzphase</sub> = 1 : 1 oder 2 : 1 war. Den (Mg,Fe)Cl<sub>2</sub>- Lösungen wurde KCl zugefügt, um die Zersetzung der Biotite zu verhindern. Nach dem Einfüllen wurden die Palladium - Silber - Röhrchen in der Knallgasflamme zugeschweißt. Das Verdampfen der Salzlösungen während des Zuschweißens wurde dadurch verhindert, daß der mit den Ausgangssubstanzen gefüllte Teil der Röhrchen in Wasser gekühlt wurde. Anschließend wurden die zugeschweißten Röhrchen auf ihre Dichtigkeit geprüft.

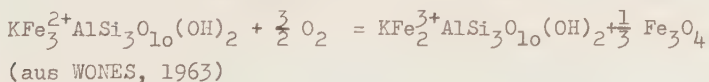
Jedes zugeschweißte Röhrchen wurde sodann in ein größeres Goldröhrchen gesteckt, das anschließend mit 2 - 3 g Puffersubstanz (s.S. 15 - 17) und etwa 300 - 500 mg Wasser so angefüllt wurde, daß der Puffer das Röhrchen umschloß. Die Technik der Puffer wird in Abschnitt 2.2.1. beschrieben. Auch das Pufferröhrchen wurde in der Knallgasflamme zugeschweißt und mit der für die Druckeinstellung berechneten Wassermenge in die Druckbombe eingeschlossen. Dann wurde die Druckbombe in den auf Versuchstemperatur befindlichen Trockenschrank gelegt.

Am Ende eines jeden Versuches wurde die Druckbombe sehr schnell mit Preßluft und anschließend mit Wasser abgekühlt, um das Reaktionsgleichgewicht der Versuchstemperatur einzufrieren. ORVILLE (1963) stellte bei seinen Untersuchungen über Alkaliionenaustausch zwischen Feldspäten und Salzlö-

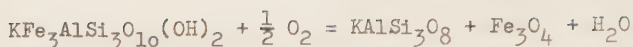
sungen, durch unterschiedlich lange Abkühlungszeiten fest, daß während und nach der Abkühlungsphase praktisch keine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes mehr stattfand. Alle Versuche wurden im Temperaturbereich von  $500^{\circ}\text{C}$  bis  $700^{\circ}\text{C}$  durchgeführt bei Wasserdampfdrucken zwischen 250 und 2000 bar. Die Versuchsdauer für die bei  $700^{\circ}\text{C}$  durchgeführten Versuche betrug zwischen 2 und 4 Tagen und für die Versuche bei  $500^{\circ}\text{C}$  zwischen 16 und 19 Tagen.

### 2.2.1. Die Technik der festen Puffer.

Für die Stabilität wasserhaltiger Eisensilikate ist neben der Temperatur und dem Wasserdampfdruck der Sauerstoffpartialdruck von entscheidender Bedeutung. Die Abhängigkeit der Stabilität des reinen Fe- Biotites und der (Mg,Fe)-Mischkristalle des Biotites vom Sauerstoffpartialdruck ist sehr eingehend von EUGSTER (1957a), WONES (1963), EUGSTER & WONES (1962, 1965) untersucht worden. Bei ihren Untersuchungen stellten sie fest, daß der Sauerstoffpartialdruck je nach Temperatur und Wasserdampfdruck im Bereich von etwa  $10^{-14}$  bis  $10^{-24}$  bar liegen muß, wenn die Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  im Biotit etwa entsprechend der Formel



oder eine Umsetzung des Fe-haltigen Biotites nach folgender Formel



(aus EUGSTER & WONES, 1962)

verhindert werden soll.

Die Einstellung solcher genau kontrollierbaren Sauerstoffpartialdrucke ist mit Hilfe der von EUGSTER (1957b) beschriebenen "Sauerstoffpuffer-Technik" möglich. Als Puffer können solche Phasengemische verwendet werden, die einen von der Temperatur abhängigen, bestimmten Sauerstoffpartialdruck besitzen. Besonders geeignet als Sauerstoffpuffer sind Gemische aus festen Phasen in Verbindung mit Wasser, da sie auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen und Monaten einen definierten Sauerstoffpartialdruck einstellen. Diese Sauerstoffpuffer können nach den Versuchen auch leicht überprüft werden, ob sie noch die pufferwirksame Zusammensetzung haben oder ob sie verbraucht sind. EUGSTER & WONES (1962, 1965), haben einige Puffergemische die bei Untersuchungen an Biotiten verwendbar sind, beschrieben. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden der Eisen/Magnetit - Puffer, bestehend aus einem Gemisch von Eisenpulver und Magnetit im Gewichtsverhältnis von etwa 10 : 1 und der Wüstit/Magnetit - Puffer gewählt, weil sie am wirksamsten die Oxydation des  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  im Biotit verhindern. Die Sauerstoffpartialdrucke dieser Phasengemische sind von NORTON (1955) für den Temperaturbereich bis  $1500^\circ \text{C}$  berechnet worden ( $10^{-18}$ - $10^{-24}$  atm). Als Probenröhrchen wurden zugeschweißte  $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$  - Röhrchen benützt, die sich wie eine semipermeable Membran verhalten, da sie für  $\text{H}_2$  gut durchlässig sind. Diese Probenröhrchen wurden in Goldröhrchen ge-

steckt, die praktisch als  $H_2$ - Barriere wirken. Der Raum zwischen den beiden Röhrchen wurde mit einem der beiden beschriebenen Sauerstoffpuffer und Wasser gefüllt. Sodann wurden die Goldröhrchen zugeschweißt und das System auf Versuchstemperatur erhitzt. Hierbei diffundiert der bei der Dissoziation des Wassers gebildete Wasserstoff durch die Wände des Probenröhrchens hindurch, bis sich der Wasserstoffpartialdruck und damit auch der Sauerstoffpartialdruck im Probenröhrchen und im Pufferröhrchen im Gleichgewicht befinden. Auf diese Weise kann der Sauerstoffpartialdruck im Probenröhrchen auf einen genau bestimmten Wert eingestellt werden.

Am Ende jedes Versuches wurde röntgenographisch untersucht, ob der Sauerstoffpuffer noch pufferwirksam oder verbraucht war.

### 2.3. Analysenmethoden.

Die chemische Zusammensetzung der in diesen Hydrothermalversuchen miteinander koexistierenden Phasen kann gut bestimmt werden, da die Chloridlösung leicht und vollständig von der kristallinen Biotitphase getrennt werden kann. (s.S. 18) Die Phasenreinheit der Biotitphase wird röntgenographisch bestimmt, das Mg/Fe- Molverhältnis sowohl der Chloridphase als auch der Biotitphase chemisch analytisch. So erhält man eine vollständige Information über die Vertei-

lung des Magnesiums und des Eisens zwischen Chloridlösung und Biotit, da die Ausgangszusammensetzung beider Phasen bekannt ist und die Endzusammensetzung beider Phasen analysiert werden kann.

Nach jedem Versuch wurde das Palladium - Silberöhrchen außen mit Hilfe von Salzsäure und destilliertem Wasser gründlich gesäubert und sodann auf seine Dichtigkeit geprüft. Dann wurde das Proberöhrchen aufgeschlitzt und der Inhalt des Röhrchens in eine Glasfilternutsche für analytische Feinfiltration (Porosität 4,) entleert. Das Röhrchen wurde innen durch mehrmaliges Ausspülen mit destilliertem Wasser sorgfältig gereinigt und die wässrige Chloridphase wurde von der kristallinen Biotitphase nach gründlichem Auswaschen des Biotitniederschlages durch Saugfiltration getrennt.

Nach der Abtrennung der Salzphase von der Biotitphase wurde das Filtrat in einen Meßkolben eingefüllt, dieser mit destilliertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt und zur Magnesium - und Eisenbestimmung der Salzphase bereitgestellt. Der Biotit wurde getrocknet und sodann wurde ein Pulverpräparat davon zur röntgenographischen Identifizierung der Biotitphase und ihrer Strukturvariante gemacht. Die Pulverpräparate wurden an einem N o r e l c o - Zählrohrdiffraktometer (CuK $\alpha$  - Strahlung) untersucht. Als einzige Strukturvarianten des Biotites traten die 1 M - bzw. 3 T - Strukturvariante auf, die an Hand von Pulverdiagrammen

nicht voneinander unterschieden werden können. Die 2 M- und die 6 H- Strukturvarianten des Biotites wurden in keinem Versuch gefunden. Zur Auswertung der Röntgendiagramme wurden die von YODER & EUGSTER (1954) tabellierten d- Werte für die Mg- reichen und die von EUGSTER & WONES (1962) tabellierten d- Werte zur Identifizierung der Fe- reichen Biotite verwendet. Oxibiotit ( $\text{KFe}_3^{3+}\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$ ), Feriannit ( $\text{KFe}_3^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) und Ferimuskowit ( $\text{KFe}_2^{3+}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) konnten in keinem der Versuche röntgenographisch nachgewiesen werden. Optische Bestimmungsmethoden konnten wegen der Feinkörnigkeit (kleiner als  $10^{-3}\text{mm}$ ) der Biotite nicht angewendet werden.

### 2.3.1. Mg- und Fe- Bestimmung der Salzphase.

Sämtliche Magnesium- und Eisenbestimmungen wurden mit Hilfe des Atom-Absorptions-Spektralphotometers durchgeführt. Diese Analysenmethode (ROBINSON, (1966)), (NONNENMACHER & SCHLEISER (1965)) zeichnet sich durch außerordentlich große Empfindlichkeit, hohe Genauigkeit und die relative Störungsfreiheit bei der quantitativen Bestimmung von mehreren in Lösung nebeneinander vorliegenden Elemente aus. Da diese Bestimmungsmethode durch Vergleich mit Proben bekannten Mg- und Fe- Gehaltes ein quantitatives Ergebnis liefert, mußten zur Magnesium- und zur Eisenbestimmung zunächst Eichkurven aufgestellt werden. Nach Aufstellen der Eichkurven konnten der Mg- und Fe- Gehalt der Probenlösungen durch den direkten Vergleich mit den Eichlösungen bestimmt werden.

### 2.3.1.1. Magnesium - Eichkurve.

Zur Herstellung der Mg- Eichlösungen wurden 1,000 g Magnesiumband (Merck 5812) in 10 ml 32%- iger HCl gelöst. Dazu wurde eine analog hergestellte Lösung mit etwa 1,000 g Fe, in 32%- iger HCl gelöst, gegeben, um die Eichlösungen den Zusammensetzungen der zu analysierenden Probenlösungen anzupassen. Diese Lösung wurde mit destilliertem Wasser in einem geeichten Meßkolben auf 1 l aufgefüllt. Von dieser Stammlösung mit einer Magnesiumkonzentration von 1000 ppm (ppm=mg/l) wurde eine Serie von Eichlösungen mit den Magnesiumkonzentrationen 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 und 2,5 ppm hergestellt. Die Extinktionen dieser Eichlösungen wurden am Atom-Absorptions-Spektralphotometer PM 4  $\lambda$  2 der Firma Zeiss gemessen und in einer Eichkurve gegen die entsprechenden Magnesiumkonzentrationen aufgetragen. (Abb. 1)

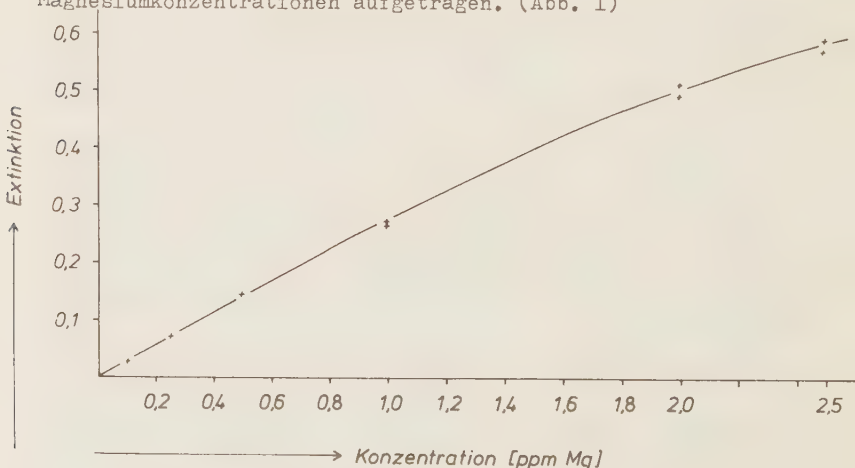


Abb. 1 Eichkurve für die Mg- Bestimmungen.

Als Lichtquelle wurde eine Hohlkathodenlampe benützt, die die Mg- Resonanzlinie bei 285,2 nm aussendet. Als Betriebsstrom für die Hohlkathodenlampe wurden 10 mA gewählt, die Spaltbreite am Monochromator wurde zwischen 0,01 und 0,1 mm eingestellt, als Brenngas wurde eine laminare Acetylen/Luft-Flamme verwendet, weil man mit ihr die höchste Empfindlichkeit und Linearität der Mg- Eichkurve erzielt. Die Meßergebnisse wurden von einem Linienschreiber registriert. Zur Konstruktion der Eichkurve wurde die Serie der Eichlösungen 3 mal durchgemessen. Die Standardabweichung lag bei  $\pm 1\%$ . Aus dem Verlauf der Eichkurve sieht man, daß im Bereich zwischen 0 und etwa 1 ppm Mg die Eichkurve linear verläuft, das heißt, daß in diesem Konzentrationsbereich die LAMBERT-BEER'sche Beziehung gilt. Bei höheren Magnesiumkonzentrationen ist die Eichkurve leicht gegen die Konzentrationsachse gekrümmt. Diese Abweichung vom LAMBERT - BEER'schen Gesetz wird nach DECALAN & SAMEY (1969) durch Streulicht verursacht.

#### 2.3.1.2. Eisen - Eichkurve.

Die Eisen - Ausgangslösung wurde aus 1,000 g Eisenpulver (durch Reduktion hergestellt, Merck 3819) angesetzt, das in 10 ml 32%- iger HCl gelöst wurde. Um auch hier die Matrix der Stammlösung der Matrix der Probelösung anzupassen, wurden der Eisen - Stammlösung 1,000 g in HCl gelöstes Magnesium zugesetzt. Die Lösung wurde in einem geeichten Meß-

kolben mit destilliertem Wasser auf 1 l Eisen - Ausgangslösung aufgefüllt, sodaß die Eisen - Ausgangslösung 1000 ppm Fe enthielt. Von dieser Eisen - Ausgangslösung wurde eine Serie von Eichlösungen mit den Eisenkonzentrationen 1; 2,5; 5; 10; 20; und 25 ppm Fe hergestellt. Diese Eichlösungen wurden am Atom-Absorptions-Spektralphotometer mit einer Hohlkathodenlampe gemessen, die die Fe- Resonanzlinie bei 248,3 nm aussendet. Als Betriebsstrom für die Hohlkathodenlampe wurden 20 mA gewählt, die Spaltbreite am Monochromator wurde zwischen 0,08 und 0,4 mm eingestellt. Auch hier wurde als Brenngas die Acetylen/Luft - Flamme mit Acetylenbrenner gewählt, weil sie die geringste Störanfälligkeit zeigt. (WELZ (1972)) Die Meßergebnisse wurden von einem Linienschreiber registriert. Abb. 2 stellt die Fe - Eichkurve im Konzentrationsbereich bis 25 ppm dar.

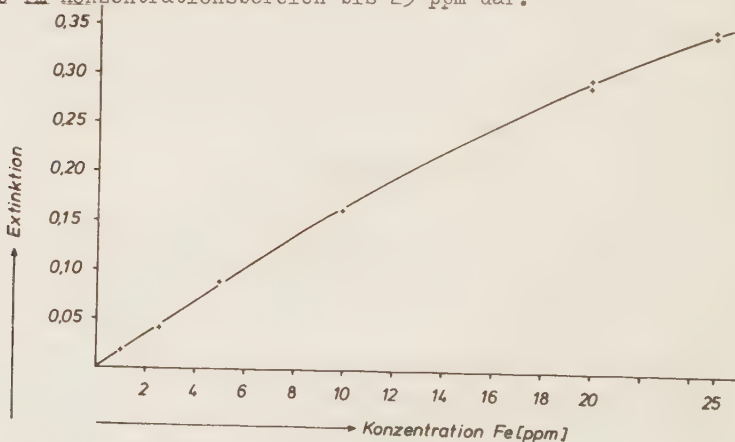


Abb. 2 Eichkurve für die Fe - Bestimmungen.

Bis etwa 10 ppm Fe verläuft die Eichkurve linear; bei höheren Eisenkonzentrationen ist die Kurve ebenso wie die Mg- Eichkurve zur Konzentrationsachse hin gekrümmt, was wieder durch einen Streulichtanteil verursacht wird.

(DE GALAN & SAMAEY (1969)).

Nachdem die Eichkurven konstruiert waren, wurden die Salzphasen der einzelnen Versuche auf ihren Mg- und ihren Fe-Gehalt hin analysiert. Dazu wurden die Salzphasen zunächst mit destilliertem Wasser auf den günstigen Konzentrationsbereich verdünnt. Für jede neue Meßreihe wurden 2 oder 3 Eichlösungen neu gemessen, da sich der Anstieg der Eichkurven mit den Flammenbedingungen ändert. Nach Einstellen des Blindwertes auf  $E = 0$  wurde dabei nach folgendem Arbeitschema verfahren:

Probenlösung - Eichlösung 1 - Probenlösung - Eichlösung 2 - Probenlösung.

Die Eichlösungen 1 und 2 wurden so gewählt, daß die Mg- bzw. Fe- Konzentration der Probenlösung zwischen den Mg- bzw. Fe- Konzentrationen der Eichlösungen 1 und 2 lag. Aus den so erhaltenen 3 Meßwerten für jede Probenlösung wurde der Mittelwert gebildet und daraus die Mg- Konzentration und die Fe- Konzentration in jeder Salzphase bestimmt. Alle Meßergebnisse wurden von einem Linienschreiber registriert. Die Standardabweichung für diese Konzentrationsbestimmung lag zwischen 1% und 2,5%. Sämtliche Ergebnisse der Mg- Bestimmung der Salzphasen sind in Tabelle 2a und sämtliche

Ergebnisse der Fe- Bestimmungen der Salzphase in Tabelle 2c zusammengestellt.

### 2.3.2. Magnesium- und Eisenbestimmung im Biotit.

Zur röntgenographischen Bestimmung des Mg/Fe- Verhältnisses in Biotiten sind einige Methoden beschrieben worden. BERKHIN (1954) bestimmte durch Intensitätsmessung des (004) - Reflexes und des (110) - Reflexes das Mg/Fe- Verhältnis in Biotiten, GOWER (1957) durch Messung des Intensitätsverhältnisses des (004) - Reflexes zum (005) - Reflex und WONES (1963) durch Messung der Verschiebung des (060) - Reflexes. Die Genauigkeit für diese Mg/Fe- Bestimmungen beträgt im günstigsten Fall  $\pm 5$  Mol - %; dies führt bei den Mg- reichen und den Fe- reichen Gliedern der Biotitmischkristallreihe zu beträchtlichen Fehlern in der Berechnung des Verteilungskoeffizienten (50-100% in Molenbruchangabe). Deshalb wurde auch bei der Bestimmung des Mg/Fe- Verhältnisses in den Biotiten die in Abschnitt 2.3.1. beschriebene Analysenmethode angewendet. Für dieses Analysenverfahren mußten das Magnesium und das Eisen in Lösung vorliegen. Dazu wurden die Biotite nach dem Aufschlußverfahren mit  $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (ALTHAUS (1966)) aufgeschlossen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das Silizium, das bei der Eisenbestimmung am Atom-Absorptions-Spektralphotometer stören kann (ALLAN (1959)) aus der Probenlösung durch Abrauchen entfernt wird.

### 2.3.2.1. Der Biotitaufschluß.

10 mg Biotit wurden in einen Platintiegel eingewogen; dazu wurden etwa 10 ml 40%- ige HF und einige Tropfen konz.  $H_2SO_4$  gegeben. Der Platintiegel wurde nun so lange vorsichtig erhitzt, bis der Biotit sich vollständig gelöst hatte, die Flußsäure abgeraucht war und sich Schwefeldämpfe bildeten. Nach Abkühlen des Platintiegels wurde Salzsäure zugegeben, die Aufschlußlösung im Meßkolben überführt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Aufschlußlösung enthielt 100 ppm Biotit. Sie wurde auf den für die Mg- und Fe- Bestimmung günstigen Arbeitsbereich verdünnt. Danach wurde der Mg- Gehalt und der Fe- Gehalt jedes Biotites nach der in Abschnitt 2.3.1. beschriebenen Analysenmethode bestimmt. Auch hier wurden sämtliche Meßergebnisse von einem Linienschreiber registriert. Die Standardabweichungen für diese Konzentrationsbestimmungen lagen bei 1% - 2,5%. Die Ergebnisse der Mg- Analysen der Biotite sind in Tabelle 2b, die Ergebnisse der Fe- Analysen in Tabelle 2d zusammengestellt.

#### 2.4. Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung der Gleichgewichtsverteilung von Magnesium und Eisen zwischen wässriger Salzphase und Biotitphase wurden der Mg- und der Fe- Gehalt beider Phasen nach der in Abschnitt 2.3. beschriebenen Methode analysiert. Chemische Interferenzen wurden bei dieser Analysenmethode dadurch ausgeschaltet, daß die Eichlösungen in Bezug auf Begleitonen den Probenlösungen angepaßt wurden und daß für jede Magnesium - und jede Eisenbestimmung die Eichkurve neu aufgenommen wurde. Folgende Faktoren wurden bei der Berechnung der Analysenfehler berücksichtigt.

- 1.) die Streuung der 3 Meßwerte für jede Mg- und jede Fe- Bestimmung.
- 2.) die Abweichung der Eichkurve von der Linearität.
- 3.) der bei der Verdünnung der Probenlösungen auf den günstigen Konzentrationsbereich abgeschätzte Tropfenfehler.

Diese 3 Fehler addieren sich zu dem Analysenfehler, der in die Molenbruchrechnungen von Mg und Fe in den Salzphasen und in den Biotiten eingeht. Der Analysenfehler ist als mittlerer quadratischer Fehler der Einzelmessung berechnet und ist in Molprozentangabe in Spalte 13 der Tabelle 1 für die Berechnung des Mg/Fe- Molprozentverhältnisses der Biotite und in Spalte 18 der Tabelle 1 für diejenige der Salzphasen angegeben. Aus diesen Analysenfehlern für die einzelnen Versuche wurde ein Mittelwert der Gesamtzahl der

Analysenfehler berechnet, der in Molprozentangabe bei 1,8 Mol-% liegt und in den Abb. 10 - 14 durch Quadrate um die Analysenwerte dargestellt ist.

Aus den Analysendaten wurde für jede Austauschreaktion die Gleichgewichtskonstante berechnet nach Gleichung (7).

Die berechneten Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Versuche sind in Spalte 19 der Tabelle 1 gelistet.

Da nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz sich die Analysenfehler bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten addieren, sind die einzelnen  $K$  - Werte mit einem Unsicherheitsfaktor von etwa 10% behaftet. Aus der Summe der Einzelberechnungen für die Gleichgewichtskonstanten  $K$  wurde für jede Temperatur ein Mittelwert von  $K$  berechnet. Der beste Mittelwert von  $K$  wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mittels der Elektronischen Datenverarbeitungsanlage des Fachbereichs Geowissenschaften der Philipps - Universität Marburg berechnet. Die Mittelwerte von  $K$  für die einzelnen Versuchstemperaturen sind in Spalte 3 der Tabelle 4 zusammengestellt. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wurde danach die Standardabweichung jedes Mittelwertes von  $K$  berechnet, die in Spalte 4 der Tabelle 4 eingetragen und in Abb. 16 durch Fehlerbalken graphisch dargestellt ist.

### 3. VERSUCHSERGEBNISSE.

#### 3.1. Die Chloritisierung der Biotite durch verdünnte Salzlösungen.

Läßt man Biotite unter hydrothermalen Bedingungen mit 2- molaren  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cl}_2$  - Lösungen entsprechend der Gleichung



reagieren, so tritt eine teilweise Phasenumwandlung der Biotite ein. Neben der Biotitphase tritt eine  $14 \text{ \AA}$ -Phase auf, wie das in Abb. 3 dargestellte Röntgendiagramm zeigt.

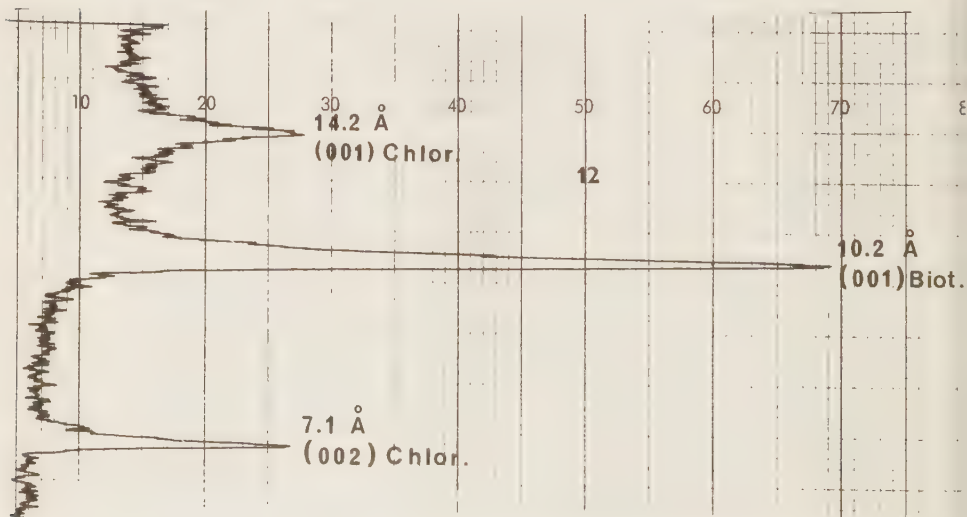


Abb. 3 Pulverdiagramm der Silikatphase des Versuches 144 M-sBi ( $500^\circ\text{C}/1000 \text{ bar}$ ) mit dem (001) - Reflex des Biotites und dem (001) und (002) - Reflex des Chlorites für  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Röntgenaufnahme mit dem N o r e l c o - Zählrohrdiffraktometer.

Die Aufweitung des Biotitgitters von  $10 \overset{\circ}{\text{\AA}}$  auf  $14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$  kommt dadurch zustande, daß das Kalium aus den Zwischenschichten des Biotitgitters heraustritt und bei genügend hohen Wasserdampfdrücken durch  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle oder aber durch hydratisierte Kationen wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ersetzt werden kann. (BARSHAD, 1948) Bei den  $14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Strukturen handelt es sich je nach dem Auffüllungs- und je nach dem Ordnungsgrad von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in den Zwischenschichten (LE RENARD & MAMY, 1971) um Vermiculite, um Übergangsglieder zwischen Vermiculiten und Chloriten oder, falls die Zwischenschichten ganz aufgefüllt und die  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu Brucitschichten des Typs  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  organisiert sind, um Chlorite. (ROBERT, 1971; DEER, HOWIE, ZUSSMAN, 1962).

Zur röntgenographischen Unterscheidung von Vermiculit und Chlorit sind 3 Verfahren beschrieben worden, falls beide Phasen pulverförmig vorliegen. (BROWN, 1961):

- (1) die Intensität des  $14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ - Reflexes ist in Vermiculiten immer sehr hoch, während der  $7 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ - Reflex immer eine sehr geringe Intensität besitzt; in Chloriten dagegen haben beide Reflexe meistens ähnliche Intensitäten.
- (2) nach mehrstündigem Erhitzen auf  $500-600^\circ \text{C}$  verschwindet der  $14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ - Reflex der Vermiculite, während der  $14 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ - Reflex der Chlorite nicht verschwindet.

- (3) durch Kochen der Proben mit  $\text{NH}_4$ - Salzen verschwindet der  $14 \text{ \AA}$ - Reflex der Vermiculite während der  $14 \text{ \AA}$ - Reflex der Chlorite erhalten bleibt.

Durch die Anwendung dieser 3 Bestimmungsmethoden konnten die in diesen Untersuchungen auftretenden  $14 \text{ \AA}$ - Phasen als Chlorite identifiziert werden. ROY & ROMO (1958) untersuchten das Verhalten von Vermiculiten unter hydrothermalen Bedingungen und stellten fest, daß sich bei Temperaturen über  $300^\circ \text{C}$  keine Vermiculite mehr bilden können, sondern daß sich bei diesen Temperaturen die Vermiculite zu Chloriten umwandeln, falls genügend Magnesiumionen vorhanden sind.

Auch in natürlichen Gesteinen, besonders in Graniten und Kimberliten, ist die teilweise Chloritisierung von Biotiten durch hydrothermale Lösungen häufig beobachtet worden.

(RIMSAITE, 1967; SCHWARTZ, 1958; WATSON, 1955).

Die Phasenumwandlung der Biotite zu Chloriten konnte dadurch verhindert werden, daß den  $(\text{Mg,Fe})\text{Cl}_2$ - Lösungen KCl bzw. KF zugesetzt wurden. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Es zeigte sich dabei, daß die Chloritisierung der Biotite vom Wasserdampfdruck, der Temperatur und der Kaliumkonzentration in den Salzphasen abhängt.

Die Chloritisierung der Biotite nimmt mit steigenden Wasserdampfdrücken und sinkenden Temperaturen zu, nimmt aber mit steigenden Kaliumkonzentrationen in den Salzphasen ab.

Bei  $650^{\circ}\text{C}$  und einem Wasserdampfdruck von 1000 bar tritt bei einem Kaliumgehalt der Salzphase von 0,4 Mol pro Liter Salzlösung der Biotit als einzige Silikatphase auf (Versuch 111 M-sBi), während bei demselben Wasserdampfdruck bei  $500^{\circ}\text{C}$  neben Biotit auch Chlorit auftritt, selbst wenn die Kaliumkonzentration in der Salzphase auf 0,8 Mol angereichert wird. (Versuch 144 M-sBi). Läßt man aber bei  $650^{\circ}\text{C}$  und 1000 bar den Kaliumgehalt der Lösung auf 0,2 Mol absinken, so tritt auch schon Chlorit auf. (Versuch 120 M-sBi). Erhöht man den Wasserdampfdruck auf 1500 bar, so tritt bei  $600^{\circ}\text{C}$  und einem Kaliumgehalt der Lösung von 0,6 Mol der Biotit als einzige Phase auf (Versuch 178 M-sBi), während bei  $550^{\circ}\text{C}$  neben Biotit auch Chlorit auftritt, selbst wenn der Kaliumgehalt der Lösung auf 1,2 Mol angereichert wird. (Versuch 179 M-sBi). Bei einem Wasserdampfdruck von 2000 bar schließlich ist der Biotit nur noch bei  $650^{\circ}\text{C}$  stabil, wenn die Kaliumionenkonzentration in der Salzphase genügend groß ist. (Versuch 165 M-sBi).

Schließlich wird die Stabilität der Biotite auch durch die Magnesiumkonzentration der Biotite und der Salzlösung beeinflusst; und zwar läuft mit steigenden Magnesiumgehalten der Biotite und der Salzlösungen die Chloritisierung leichter ab, wie die Versuche 131 M-sBi und 182 M-sBi bzw. 188 M-sBi und 190 M-sBi der Tabelle 3 zeigen, und wie es von PAVLISHIN et al., (1971) an natürlichen Phlogopiten beobachtet wurde.

In Abb. 4 sind die ersten Ergebnisse der Phasenumwandlung von Biotit zu Chlorit in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Wasserdampfdruck und dem K- Gehalt der Salzphase graphisch dargestellt. In dieser Darstellung entspricht die Molarität 0,4 dem Kaliumionenverhältnis  $K^{Lsg}/K^{Biot.} = 1 : 1$  und die Molarität 0,8 bzw. 1,2 dem Verhältnis 2:1 bzw. 3:1. Die 650° C- und die 500° C- Isotherme stellen dabei die Grenzen der beginnenden Chloritisierung der Biotite dar. Unterhalb der Isothermen ist der Biotit stabil für die jeweilige Temperatur, oberhalb der Isothermen tritt neben Biotit auch Chlorit auf.

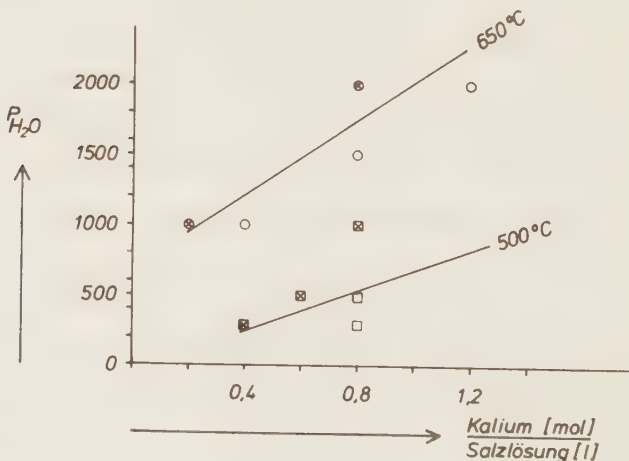


Abb. 4 650° C- und 500° C- Isothermen für die beginnende Chloritisierung von Biotit in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck und der Kaliummenge in der Salzphase. Unterhalb der Isothermen ist Biotit stabil, oberhalb der Isothermen Biotit + Chlorit. O, □, ⊗ und ⊗X stellen analysierte Phasen der einzelnen Versuche dar:

- O Biotit bei 650° C
- Biotit bei 550° C
- ⊗ Biotit + Chlorit bei 650° C
- ⊗X Biotit + Chlorit bei 500° C

### 3.2. Meßdaten zur Mg/Fe- Verteilung zwischen Biotit und Salzphase.

In den folgenden Abschnitten werden diejenigen Versuche diskutiert, in denen der Biotit als alleinige Silikatphase röntgenographisch bestimmt worden ist. Sämtliche Versuche zur Mg/Fe- Verteilung zwischen Biotit und Salzphase sind in der Tabelle 1 nach Temperaturen geordnet zusammengestellt. Die Versuche wurden im Temperaturbereich von  $700^{\circ}$  -  $500^{\circ}$  C bei Wasserdampfdrucken von 2000 - 250 bar mit 2- molaren Salzlösungen durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in den Spalten 1 - 4, die Ausgangszusammensetzungen der Versuche in den Spalten 5 - 8 und die Versuchsergebnisse in den Spalten 9 - 19 der Tabelle 1 wiedergegeben.

#### 3.2.1. Graphische Darstellungsmethoden.

##### 3.2.1.1. Darstellung in Zusammensetzungsdiagrammen.

Die Zusammensetzung sowohl der Ausgangsgemische als auch der Endprodukte jedes Versuches können in rechteckigen Diagrammen eingezeichnet werden, wie es in den Abbildungen 5 - 9 für die einzelnen Versuchstemperaturen durchgeführt worden ist. In diesen Zusammensetzungsdiagrammen ist auf der linken Seite der Molenbruch des Magnesiums im Biotit und auf der rechten Seitenlinie der Molenbruch des Magnesiums in der Salzphase aufgetragen.

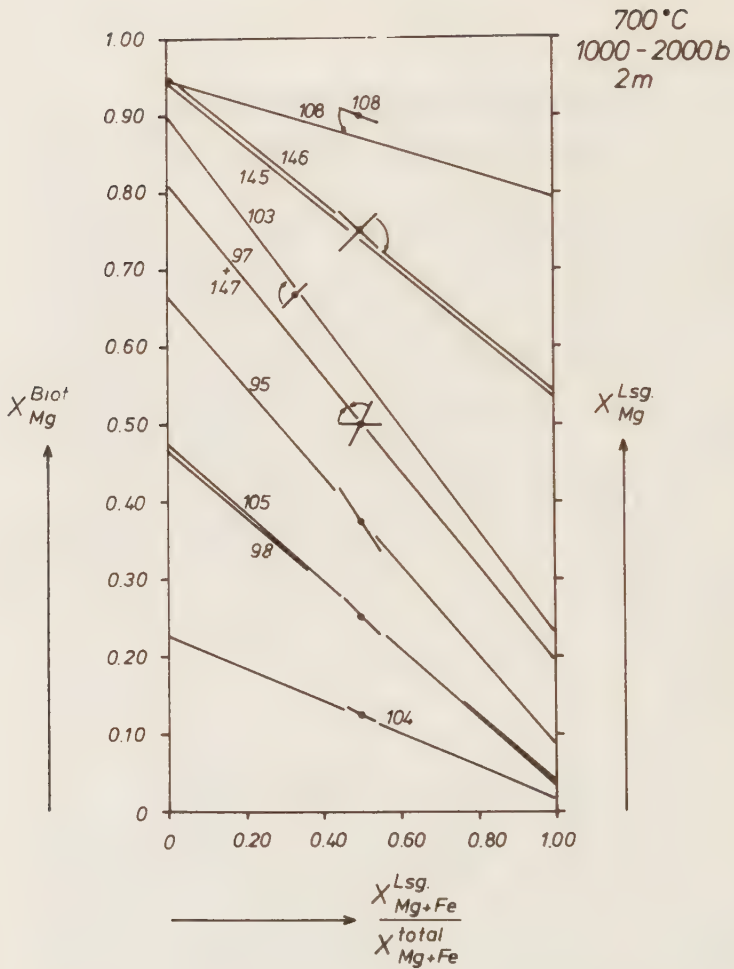
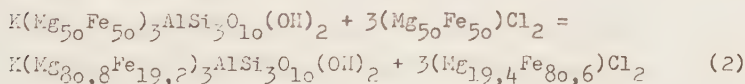


Abb. 5

Konnodendiagramm für den Mg/Fe- Austausch zwischen Biotit und 2 m Chloridlösung bei 700°C und 1000 - 2000 b Wasserdampfdruck. Ausgangszusammensetzungen der Versuche sind durch Konnodensegmente dargestellt, Endzusammensetzungen durch durchgezogene Konnoden. Die Punkte zeigen die darstellenden Punkte der einzelnen Versuche an, die Pfeile deuten die Drehung der Konnoden während des Versuchsablaufes.

Anm.: Versuch 108 ist mit großem analytischem Fehler behaftet. Konnode 108 führt nicht durch den darstellenden Punkt des Versuches.

Auf der Abszisse ist die Molmenge von Mg + Fe in Lösung, bezogen auf die gesamte im jeweiligen Versuch vorhandene Magnesium- und Eisenmenge, aufgetragen. Dieses Verhältnis fixiert den darstellenden Punkt jedes Versuches, der in den Zusammensetzungsdiagrammen durch einen Punkt markiert ist. Besteht ein Versuch nur aus einer Salzphase, dann liegt der darstellende Punkt des Versuches auf der rechten Seitenlinie; besteht ein Versuch nur aus der Biotitphase, dann liegt der darstellende Punkt dieses Versuches auf der linken Seitenlinie. In den Versuchen dieser Arbeit wurde das Verhältnis von  $(\text{Mg}+\text{Fe})_{\text{Salzphase}}/(\text{Mg}+\text{Fe})_{\text{Biotit}} = 1 : 1$  und  $0,5 : 1$  gewählt. In einem geschlossenem System darf der darstellende Punkt während des Reaktionsablaufes seine Lage nicht verändern; zwar kann sich das Mg/Fe- Verhältnis in jeder der beiden Phasen ändern, aber die Menge der Salzphase und der Biotitphase und damit auch die Summe der Molzahlen von Mg und Fe muß in beiden Phasen konstant bleiben. Dies sei am Beispiel der Reaktionsgleichung für den Versuch 147 M-sBi gezeigt:



Die Molzahlen von Mg oder Fe ändern sich während des Versuchsablaufes in den einzelnen Phasen beträchtlich, zum Beispiel ist die Molzahl von Mg in der Salzphase vor dem Reaktionsablauf = 1,50 und nach dem Reaktionsablauf = 0,582, aber die Summe der Mole (Mg+Fe) in der Salzphase ist vor

der Reaktion und nach der Reaktion = 3,0.

Durch den darstellenden Punkt jedes Versuches ist ein Liniensegment gezeichnet; wird dieses Liniensegment auf die beiden Seitenlinien verlängert, so kann die Ausgangszusammensetzung jedes Versuches abgelesen werden. Nach Beendigung eines Versuches werden die analysierten Molenbrüche von Mg und Fe in der Salzphase und im Biotit auf beide Seitenlinien eingezeichnet und durch eine Konnode, die die Verbindungslinie für Paare koexistenter Phasen ist, miteinander verbunden. Dies ermöglicht es, aus dem Diagrammtyp direkt abzulesen, welcher Biotit mit welcher Salzphase bei einer bestimmten Temperatur koexistiert. Die Konnode jedes Versuches sollte durch den darstellenden Punkt des Versuches laufen, und zwar dreht sich die Konnode für die Ausgangszusammensetzung, die durch das Konnodensegment angedeutet ist, so weit im darstellenden Punkt, bis die Mg/Fe-Verteilung zwischen Salzphase und Biotit das Gleichgewicht erreicht hat. Die Drehung der Konnode während des Versuches bis zur Gleichgewichtseinstellung ist durch kleine Pfeile in den darstellenden Punkten angedeutet. Die Gleichgewichtseinstellung kann dadurch überprüft werden, daß man 2 Reaktionsgemische mit dem gleichen darstellenden Punkt, aber unterschiedlicher Ausgangszusammensetzung, bei einer Temperatur reagieren läßt. Bei Einstellung des Gleichgewichtes müssen die Konnoden für die Endprodukte der Versuche zu einer Konnode zusammenfallen. Als Beispiel hierfür seien

die Hydrothermalversuche 97 M-sBi und 147 M-sBi in Abbildung 5 angeführt. Das Ausgangsreaktionsgemisch für den Versuch 97 M-sBi ist  $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2MgCl_2$ , dasjenige für den Versuch 147 M-sBi ist  $K(Mg_{50}Fe_{50})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - (Mg_{50}Fe_{50})Cl_2$ . Beide Versuche haben denselben darstellenden Punkt, das heißt die Gesamtmenge an Mg+Fe und das Verhältnis von Salzphase/Biotitphase ist in beiden Versuchen gleich, nur die Mg/Fe- Verteilung zwischen den Phasen ist unterschiedlich. Die analysierte Endzusammensetzung von 97 M-sBi ist  $K(Mg_{81}Fe_{19})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - (Mg_{19,5}Fe_{80,5})Cl_2$  und diejenige von 147 M-sBi  $K(Mg_{80,8}Fe_{19,2})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - (Mg_{19,4}Fe_{80,6})Cl_2$ . Die Konnode für die beiden koexistierenden Biotit/Salz - Paare der Versuche 97 M-sBi und 147 M-sBi fallen zu einer einzigen Konnode zusammen, das Verteilungsgleichgewicht hat sich eingestellt. Weitere Beispiele für diese direkte Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung sind die Hydrothermalversuche 145 M-sBi und 146 M-sBi in Abb. 5, 13 M-sBi, 101 M-sBi 116 M-sBi und 142 M-sBi in Abb. 8 und 67 M-sBi und 143 M-sBi in Abb. 9, Die geringen Abweichungen von der Koinzidenz der Konnoden liegen innerhalb der Fehlergrenzen für die Analysen. Diese Beispiele zeigen auch, daß sich bei  $700^{\circ}C$  das Verteilungsgleichgewicht schon nach 50 Std. eingestellt hat. Bei  $550^{\circ}C$  nach etwa 160 - 200 Std. (7-9 Tage) und bei  $500^{\circ}C$  nach 400 Std. (16-17 Tage).

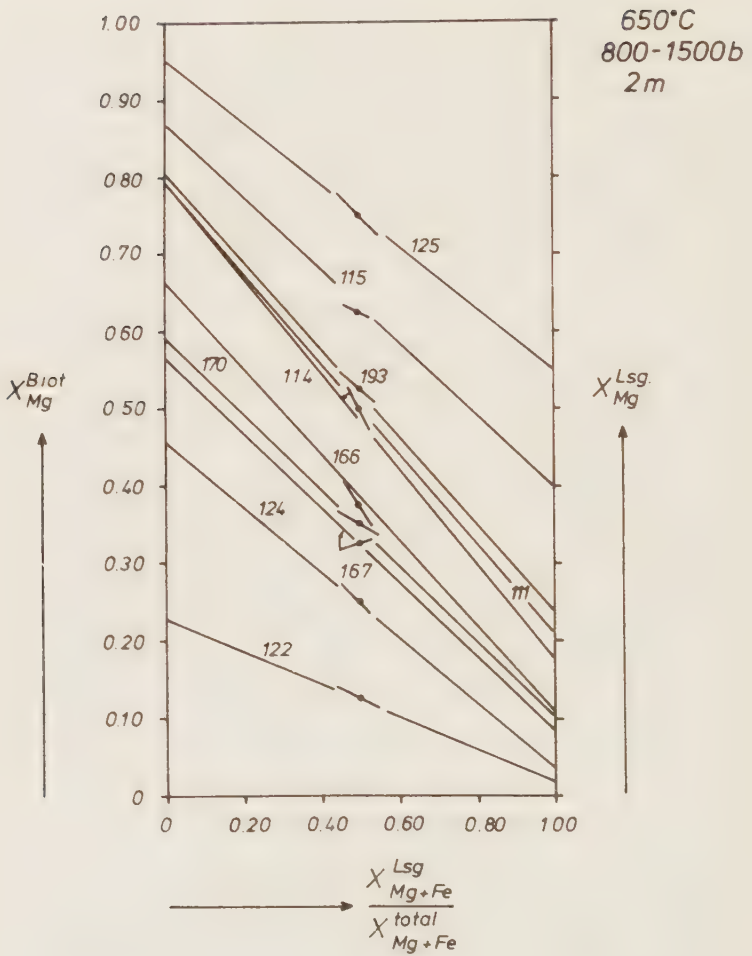


Abb. 6

Konnodendiagramm für die Austauschversuche  
bei 650° C.

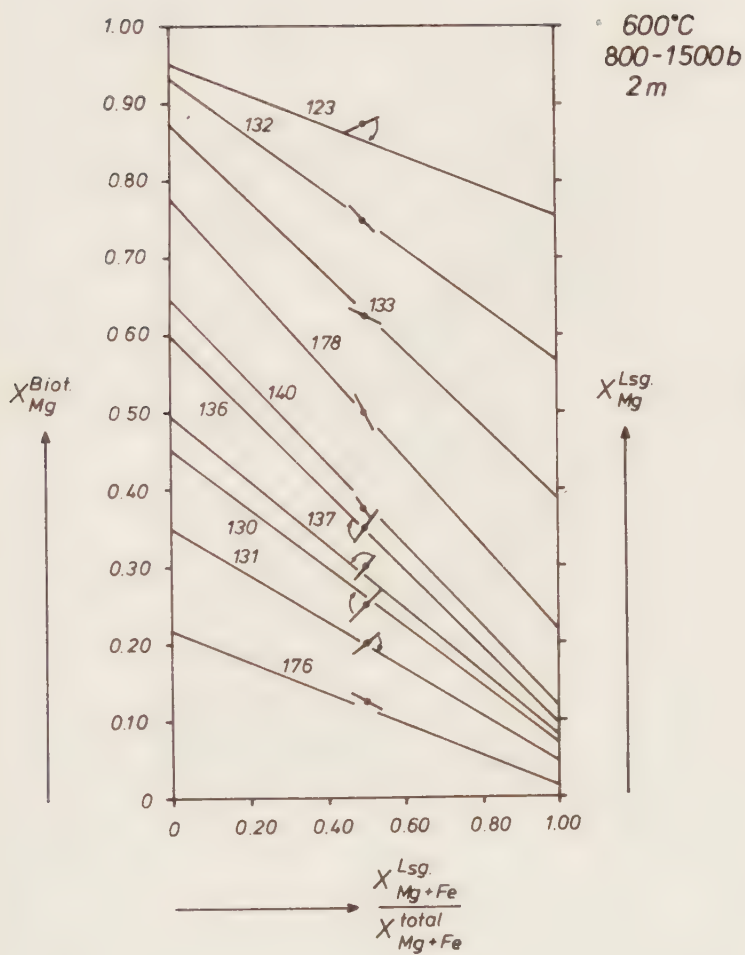


Abb. 7

Konnodendiagramm für die Austauschversuche  
bei 600° C.

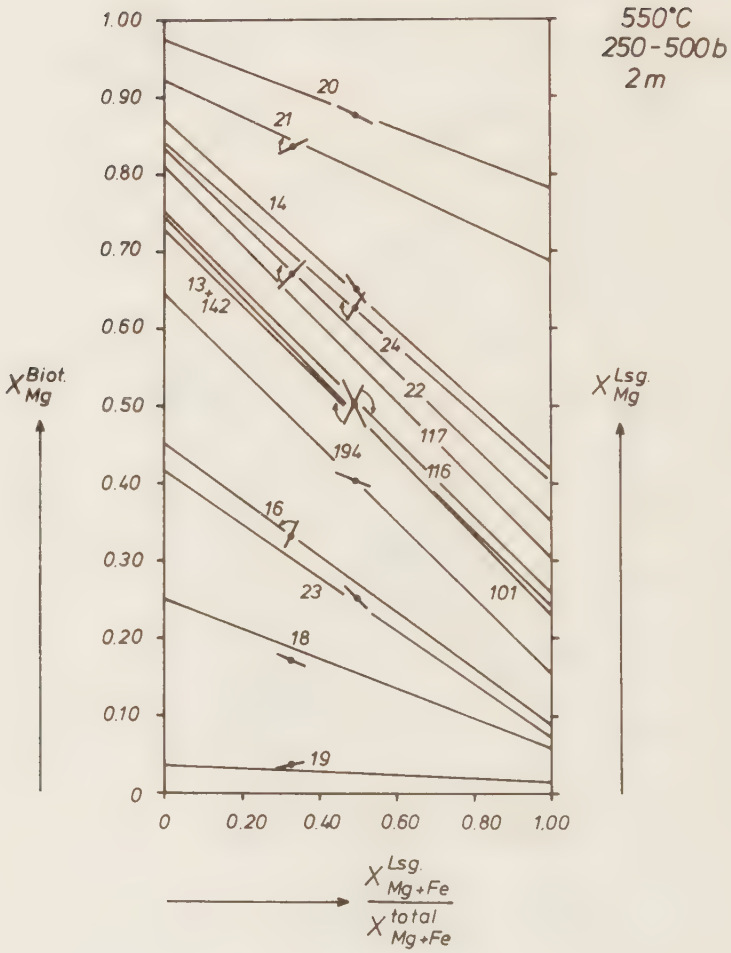


Abb. 8

Konnodendiagramm für die Austauschversuche  
bei 550°C.

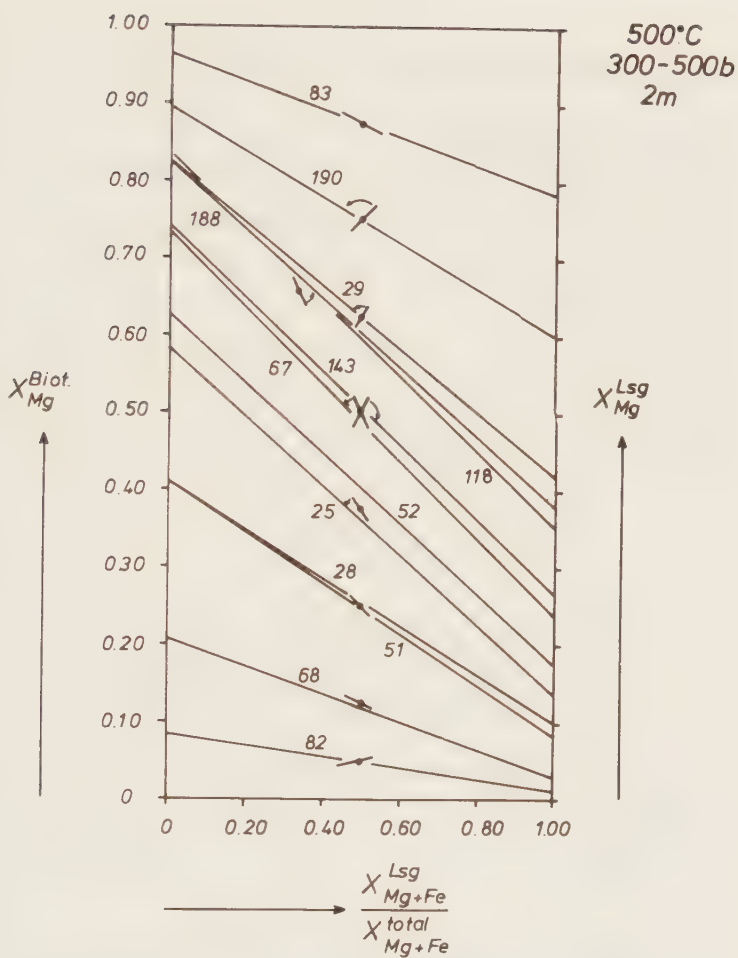


Abb. 9. Konnodendiagramm für die Austauschversuche bei 500°C.

### 3.2.1.2. Darstellung in Roozeboomdiagrammen.

Zur graphischen Darstellung der Verteilung einer Komponente zwischen 2 Phasen werden häufig Roozeboomdiagramme gewählt. In diesen Diagrammen wird der Molenbruch der Komponente in einer Phase als Funktion des Molenbruches derselben Komponente in einer zweiten Phase aufgetragen. Läßt sich diese Abhängigkeit durch eine gleichseitige Hyperbel beschreiben, so verhalten sich die beiden Phasen wie ideale Mischungen. (KORTUM 1972) Die Form der Hyperbel ist gegeben durch

$$x_{Mg}^{Lsg} = \frac{K_D}{\frac{1}{x_{Mg}^{Biot}} - 1 + K_D} \quad (3)$$

Diese Gleichung erhält man durch Auflösen der Gleichung

$$K_D = \frac{x_{Mg}^{Lsg} (1 - x_{Mg}^{Biot})}{(1 - x_{Mg}^{Lsg}) x_{Mg}^{Biot}} \quad \text{nach } x_{Mg}^{Lsg} .$$

$x_{Mg}^{Lsg}$  ist der Molenbruch des Magnesiums in der Salzphase und  $x_{Mg}^{Biot}$  der Molenbruch in der Biotitphase.  $K_D$  ist der Verteilungskoeffizient, der in Abschnitt 3.3. beschrieben wird.

Die Auswertung der experimentellen Daten wurde mit der elektronischen Datenverarbeitungsanlage (IBM 370/145) des Fachbereiches Geowissenschaften der Philipps - Universität durchgeführt. Durch Anpassung mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurde die bestmögliche Hyperbel gemäß Gleichung (3) ermittelt. Auf Grund der in Abschnitt 2.4. durchgeführ-

ten Fehlerbetrachtung soll bei Abweichungen der experimentell bestimmten Werte von der rechnerisch ermittelten Kurve von kleiner als 10% die in Gleichung (3) formulierte Gesetzmäßigkeit als erfüllt angesehen werden. Die Ergebnisse der Mg/Fe- Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bei 700<sup>0</sup> C sind in Abb. 10 wiedergegeben.

700°C 1000-2000b 2m

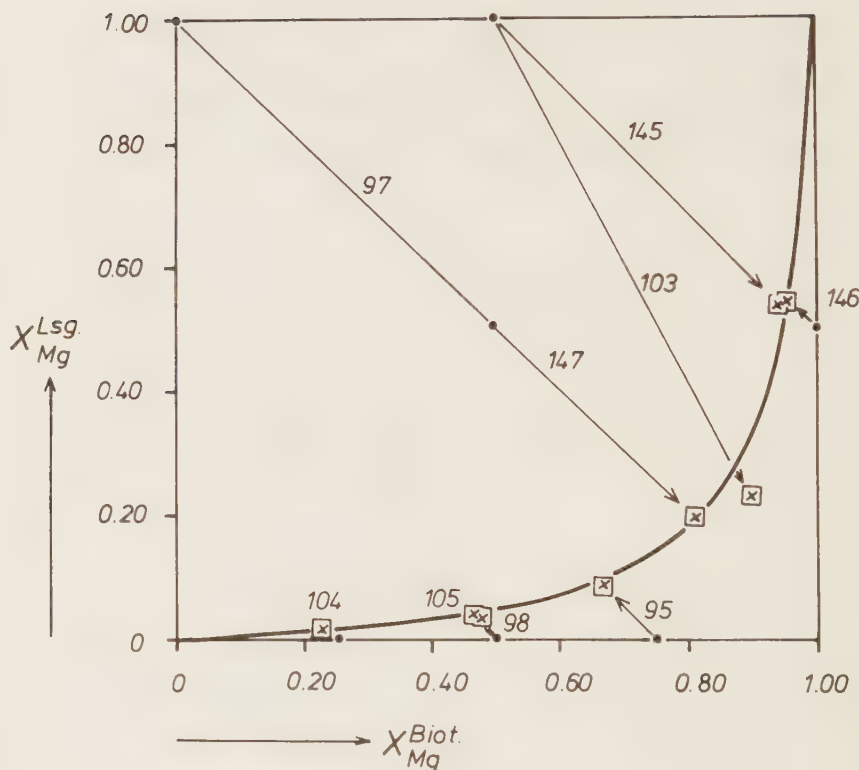


Abb. 10

Roozeboomdiagramm für die Gleichgewichtsverteilung von  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  zwischen Biotit und Salzphase bei 700°C. Die Punkte stellen die Ausgangszusammensetzungen, die Quadrate die analysierten Endprodukte der Austauschreaktionen dar. Die Größe der Quadrate markiert den mittleren Analysenfehler. Die Pfeile deuten die Richtung des Reaktionsablaufes an. Die Verteilungskurve wurde nach der Gleichung

$$K_D = \frac{X_{Mg}^{Lsg} (1 - X_{Mg}^{Biot})}{(1 - X_{Mg}^{Lsg}) X_{Mg}^{Biot}}$$

konstruiert, wobei  $K_D$  mittels der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert wurde.

Dabei ist der Molenbruch des Magnesiums in der Salzphase gegen den Molenbruch des Magnesiums im Biotit aufgetragen. Die eingewogenen Ausgangszusammensetzungen der Versuche sind durch Kreise, die analysierten Endzusammensetzungen durch Quadrate eingezeichnet. Die Größe der Quadrate kennzeichnet den mittleren Analysenfehler in der Molenbruchangabe. Ausgangs- und Endzusammensetzung jedes Versuches sind durch Linien miteinander verbunden, um die Beziehung zwischen dem Ungleichgewichtszustand der Ausgangsmischungen und der Gleichgewichtseinstellung der Endprodukte jedes Versuches zu verdeutlichen. Die Pfeile dieser Verbindungslinien deuten die Richtung des Reaktionsablaufes an. Man sieht, daß die Reaktionen aus entgegengesetzten Richtungen auf die berechnete Verteilungskurve zulaufen und daß die analysierten Versuchsergebnisse auf oder sehr nahe an der Verteilungsisotherme liegen. Das bedeutet, daß das chemische Gleichgewicht für die einzelnen Versuche eingestellt ist.

Für die  $700^{\circ}\text{C}$  - Gleichgewichtsisotherme sind die Abweichungen der Meßwerte von der berechneten Hyperbel kleiner als 8%. Die in Gleichung (3) formulierte Bedingung für die gleichseitige Hyperbel wird also gut erfüllt; das heißt, daß sich die Biotitphase und die Salzphase bei  $700^{\circ}\text{C}$  wie ideale Mischungen verhalten.

650°C 800-1500b 2m

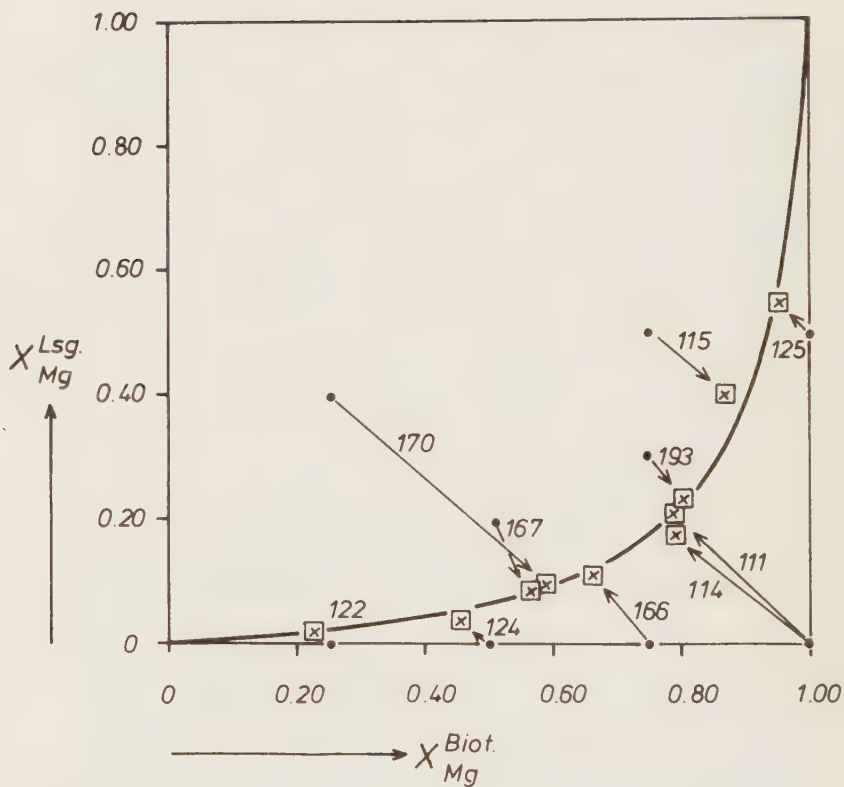


Abb. 11 Gleichgewichtsdiagramm für die  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  - Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bei 650° C.

Anm. Die Verteilungskurven wurden bei den Abb. 11, 12, 13 und 14 nach der bei Abb. 10 beschriebenen Methode konstruiert.

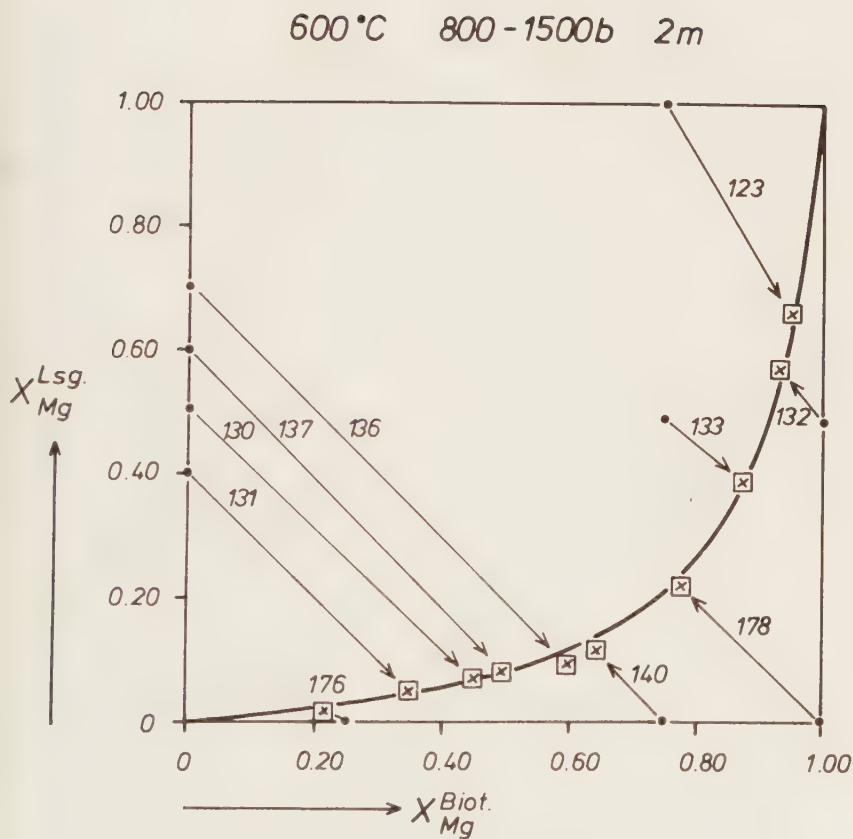


Abb. 12

Gleichgewichtsdiagramm für die  $Mg^{2+}/Fe^{2+}$  -  
Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bei  
600° C.

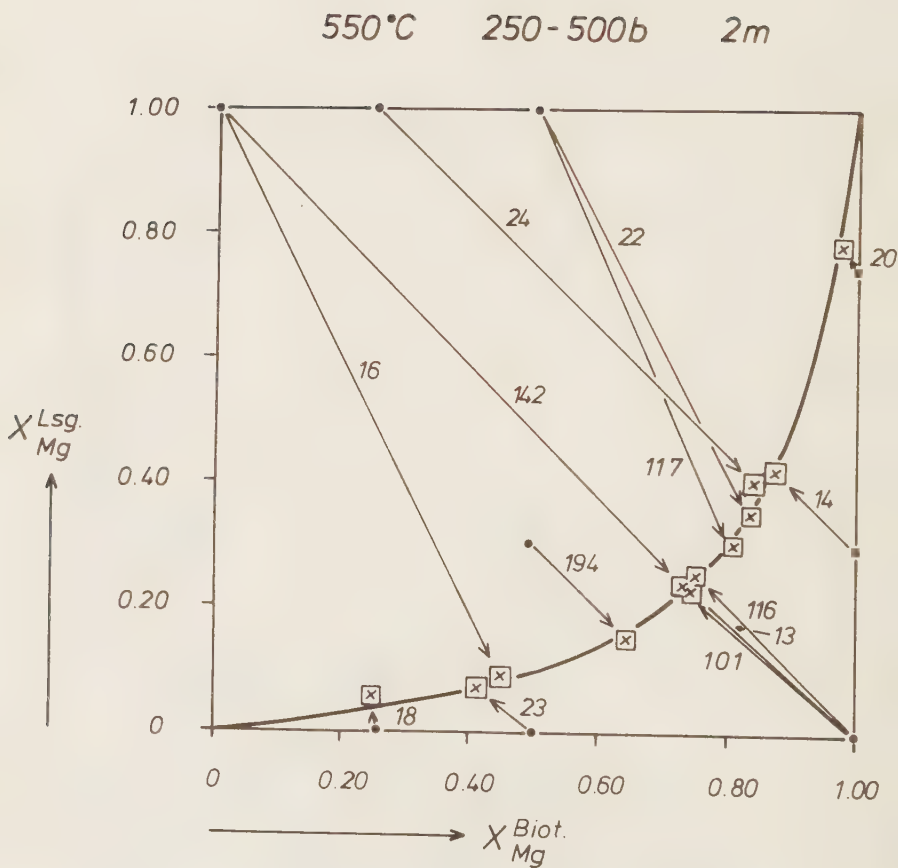


Abb. 13 Gleichgewichtsdiagramm für die  $Mg^{2+}/Fe^{2+}$  - Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bei 550° C.

Anm.

Die unterschiedliche Neigung der Verbindungslinien im Diagramm wird durch unterschiedliche Einwaagen von Biotit und Salzphase verursacht. In den Versuchen 142 und 24 ist das Verhältnis Biotit/Salz = 1 : 1, während es in den Versuchen 16 und 142 = 2 : 1 ist.

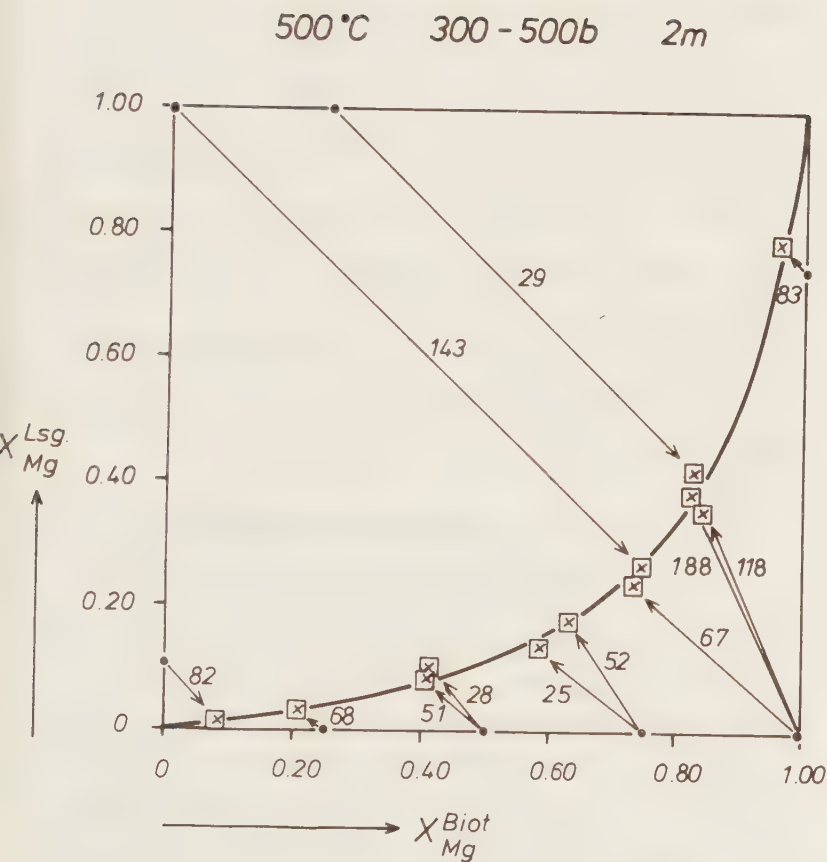


Abb. 14

Gleichgewichtsdiagramm für die  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  - Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bei 500° C.

Auch für die  $650^{\circ}$ ,  $600^{\circ}$ ,  $550^{\circ}$ , und  $500^{\circ}$  C sind die Gleichgewichtsisothermen für die Mg/Fe - Verteilung zwischen Biotit und Salzphase bestimmt worden und in den Abb. 11 - 14 dargestellt. Dabei wurde ebenfalls die Methode der kleinsten Quadrate zur Berechnung der Verteilungskurven für die einzelnen Temperaturen angewendet. Die Abweichung der experimentellen Daten von der berechneten Hyperbel ist für die  $650^{\circ}$  C und  $600^{\circ}$  C - Verteilungskurve kleiner als 8%, die  $550^{\circ}$  C - Verteilungskurve kleiner als 5,5% und die  $500^{\circ}$  C - Verteilungskurve kleiner als 6,5%. Für alle diese Temperaturen wird die Hyperbelgleichung (3) gut erfüllt. Dem Biotit kann nach dieser Methode auch für Temperaturen zwischen  $650^{\circ}$  C und  $500^{\circ}$  C kein Abweichen vom Verhalten idealer Mischungen nachgewiesen werden.

### 3.2.2. Einfluß der Salzkonzentrationen und des Druckes auf die Gleichgewichtskurven.

Die in diesen Untersuchungen gewählten 2- molaren Salzkonzentrationen entsprechen den Konzentrationen von Lösungen in natürlichen Gesteinen. Untersuchungen von ROEDDER (1958) zeigen nämlich, daß die Flüssigkeitseinschlüsse sowohl in metamorphen als auch in magmatischen Gesteinen meist aus 2 - 5 - molaren Chloridlösungen bestehen. Veränderungen der Salzlösungen zu geringeren Konzentrationen beeinflussen die

Gleichgewichtsverteilung nicht, wie ORVILLE (1963) bei seinen Untersuchungen am System  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  feststellte und wie eigene Untersuchungen am System  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ergaben. Druckänderungen in der Größenordnung von 250 - 2000 bar üben ebenfalls keinen meßbaren Einfluß auf die Gleichgewichtsverteilung von Magnesium und Eisen zwischen Biotit und Salzphase aus. Als Beispiele seien die Versuche 97 M-sBi und 147 M-sBi in Abb. 5 angeführt. Beide Versuche haben die gleiche Gesamtmolzahl (Mg+Fe), Versuch 97 M-sBi wurde bei 700° C und 1000 bar Wasserdampfdruck durchgeführt, Versuch 147 M-sBi bei 700° C / 2000 bar. Für beide Versuche fielen nach der Einstellung des Verteilungsgewichtes die Konnoden für die koexistierenden Biotit/Salz - Paare zusammen, die Druckdifferenz von 1000 bar bewirkte also keine Gleichgewichtsverschiebung.

### 3.2.3. Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskurven.

Im Gegensatz zu Druck- und Konzentrationsänderungen bewirken Temperaturänderungen eine Verschiebung der Gleichgewichtskurven. In Abb. 15 sind die Verteilungsisothermen für 700°, 650°, 600°, 550° und 500° C eingezeichnet. Alle 5 Verteilungskurven sind gleichseitige Hyperben, deren Scheitel auf der Diagonalen des Roozeboomquadrates liegen. Der Biotit verhält sich also zwischen 500° und 700° C wie ein idealer Mischkristall.

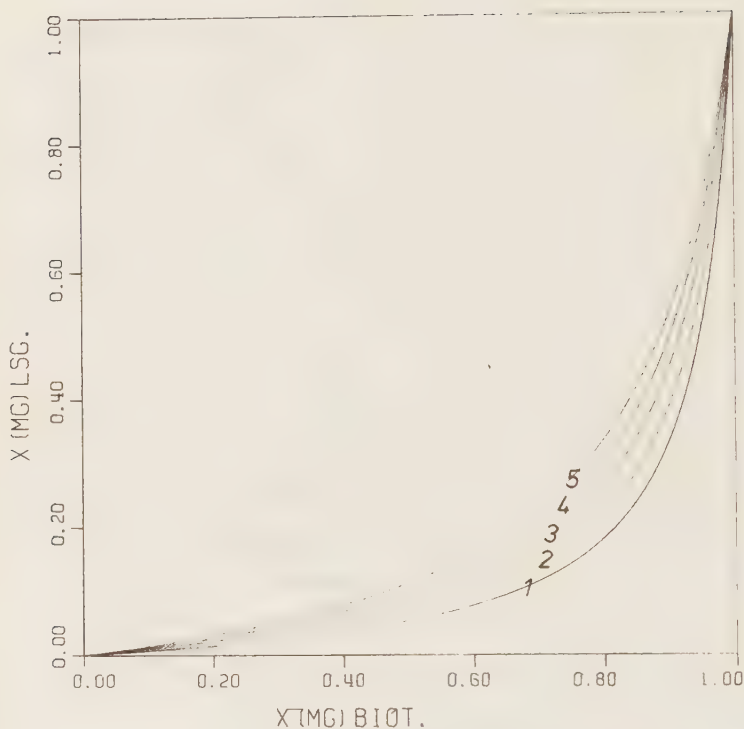
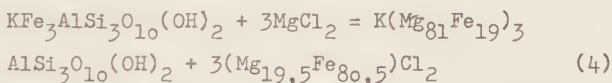


Abb. 15 Gleichgewichtsisothermen für die Temperaturen  
1 = 700° C      2 = 650° C      3 = 600° C  
4 = 550° C      5 = 500° C

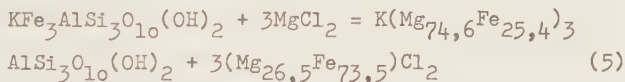
Anm. Die Abb. 15, 17, 18 und 19 wurden vom CALCOMP-Plotter des FB 18 der Philipps-Universität Marburg gezeichnet. Bei der Erstellung der notwendigen Programme war Herr Dr. Debaedemaeker dankenswerterweise behilflich.

Die Verteilungsisothermen sind zur Biotitachse hin durchgebogen, das bedeutet, daß das Magnesiumion gegenüber dem Eisenion bevorzugt in das Biotitgitter eingebaut wird. Mit steigender Temperatur werden die Gleichgewichtskurven zur Mg - reicheren Biotitphase hin verschoben; das chemische Gleichgewicht wird in Gleichung (1) mit steigender Temperatur immer stärker zur rechten Seite hin verschoben. Die Reaktionsgleichung für die Austauschversuche 97 M-sBi und 143 M-sBi zeigen dies deutlich:

für 97 M-sBi, (bei 700° C lautet die Gleichung



und 143 M-sBi (bei 500° C)



Man sieht, daß mit steigender Temperatur das Biotitgitter immer Mg-reicher wird, während es an Fe verarmt. Diese Ergebnisse werden durch Beobachtungen an natürlichen Biotiten sowohl in magmatischen als auch in metamorphen Gesteinen bestätigt. HEINRICH (1946) beobachtete, daß mit steigender Bildungstemperatur der Gesteine die Biotite Mg- reicher werden. RIMSAITE (1967) beschrieb zonar gebaute Biotite, deren Kern Mg- reich ist, die aber nach außen immer Fe- reicher werden. Zitiert seien weiter Beobachtungen von BARTH (1936), daß in den metamorphen Gesteinen von Dutchess County die Biotite mit steigenden p,T- Bedingungen immer Mg- reicher werden. Dieselben Beobachtungen machten ENGEL&ENGEL (1960) an vielen anderen metamorphen Gesteinen.

### 3.3. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Zur Berechnung ~~thermodynamischer~~ Größen bei petrologischen Prozessen ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten von entscheidender Bedeutung. Der thermodynamisch einfachste Fall zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ist die Gleichgewichtsverteilung von Elementen in idealen Lösungen bzw. in idealen Mischkristallen, die als feste homogene Lösungen betrachtet werden können. Experimentell wurde die Gleichgewichtsverteilung zwischen koexistierenden wässrigen und festen Salzphasen erstmals von HILL et al (1940) behandelt. RAMBERG & DE VORE (1951) wendeten das Modell der idealen Lösungen erstmals auf Silikatphasen an. Sie konnten mit Hilfe der Magnesium/Eisen - Verteilung zwischen Olivin und Orthopyroxen Aussagen über die Entstehungsbedingungen von Gesteinen machen, in denen diese beiden Mineralien miteinander koexistieren. Diese Methode wurde später unter anderen von KRETZ (1961, 1963), MUELLER (1960, 1962) und SAXENA (1968, 1969, 1971) weiter bearbeitet und verfeinert.

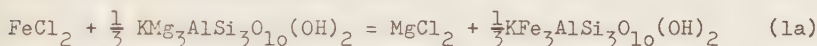
Voraussetzung für die Behandlung von Silikatphasen als ideale Lösungen ist, daß

- 1.) die Ionen, die sich zwischen 2 Phasen verteilen, annähernd gleichen Ionenradius und gleiche Ionenladung besitzen,
- 2.) die Ionen zwischen ihren Gitterplätzen im Silikatgitter ohne Änderung der Gitterstruktur ausgetauscht werden können,

3.) im gesamten Konzentrationsbereich des Mischkristalls vollständige Mischbarkeit der Ionen besteht.

Dies trifft auf die Fe/Mg- Silikate gut zu, da bei ihnen gewöhnlich zwischen den Endgliedern der Mischkristalle vollständige Mischbarkeit besteht und Fe und Mg beliebig gegeneinander ausgetauscht werden können, ohne daß das Silikatgerüst verändert wird.

Für die Ionenaustauschreaktion



ist die Gleichgewichtskonstante K definiert durch

$$K = \frac{x_{\text{Mg}}^{\text{Lsg}} \cdot x_{\text{Fe}}^{\text{Biot}}}{x_{\text{Fe}}^{\text{Lsg}} \cdot x_{\text{Mg}}^{\text{Biot}}} \cdot \frac{f_{\text{Mg}}^{\text{Lsg}} \cdot f_{\text{Fe}}^{\text{Biot}}}{f_{\text{Fe}}^{\text{Lsg}} \cdot f_{\text{Mg}}^{\text{Biot}}} \quad (6)$$

In dieser Gleichung sind  $x_{\text{Mg}}$  und  $x_{\text{Fe}}$  die Molenbrüche  $\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}}$  in der Salzphase und in der Biotitphase mit  $x_{\text{Mg}} + x_{\text{Fe}} =$

1.  $f_{\text{Mg}}^{\text{Lsg}}$ ,  $f_{\text{Fe}}^{\text{Lsg}}$ ,  $f_{\text{Fe}}^{\text{Biot}}$ , und  $f_{\text{Mg}}^{\text{Biot}}$  sind die Aktivitätskoeffizienten von Magnesium und Eisen in den einzelnen Mischungen bezogen auf die reinen Mg- und Fe- Phasen als Standardzustände.

In idealen Mischungen sind die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 und die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (1a) wird gleich dem Verteilungskoeffizienten

$$K_D = \frac{x_{\text{Mg}}^{\text{Lsg}} (1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Biot}})}{(1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Lsg}}) x_{\text{Mg}}^{\text{Biot}}} = K = e^{-\Delta G/RT} \quad (7)$$

$\Delta G$  ist die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktion (1a) zwischen den reinen Endgliedern.

In idealen Mischkristallen ist der Verteilungskoeffizient  $K_D$  im gesamten Mischkristallbereich unabhängig von der Zusammensetzung der einzelnen Mischphasen und ist nur noch eine Funktion der Temperatur und des Druckes. Für eine bestimmte Temperatur sollte er unabhängig von der Zusammensetzung der Mischphasen konstant sein.

Aus den in den Roozeboomdiagrammen (Abb. 10 - 15) dargestellten Verteilungsisothermen erkennt man, daß sich für die einzelnen Ionenaustauschreaktionen das chemische Gleichgewicht eingestellt hat. Die Isothermen haben auch die Form der für ideale Mischungen charakteristischen symmetrischen Hyperbeln. Das bedeutet, daß das Modell der idealen Lösungen für das System



angewendet werden kann.

In Spalte 19 der Tabelle 1 sind die nach Gleichung (7) berechneten Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Austauschreaktionen zusammengestellt. Man sieht, daß die Gleichgewichtskonstanten der Forderung nach Konstanz über den gesamten Mischkristallbereich innerhalb der Analysengenauigkeit im Temperaturbereich von  $500^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$  und bei Wasserdampfdrucken zwischen 250 und 2000 bar gut genügen. Der Biotit kann also in diesem Temperaturbereich in erster Näherung als idealer Mischkristall angesehen werden.

### 3.3.1. Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Der Einfluß des Druckes auf die thermodynamischen Eigenschaften von kristallinen Phasen ist sehr gering. Nach van't Hoff gilt für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen zwischen 2 idealen Mischungen folgende Beziehung:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \left( \frac{-\Delta G}{RT} \right)}{\partial p} \right)_T = \frac{-\Delta V}{RT} \quad (8)$$

In dieser Gleichung ist  $\Delta V$  die Volumenänderung der an der Reaktion beteiligten Phasen pro Formelumsatz. Da bei Reaktionen in kondensierten Phasen die Volumenänderung der kristallinen Phasen sehr gering ist, kann der Druckeinfluß auf  $K$  vernachlässigt werden. Nur bei sehr hohen Drucken und bei Modifikationsänderungen während der Reaktion muß die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berücksichtigt werden. RAMBERG & DE VORE (1951) fanden bei Berechnungen der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in Silikatsystemen, daß sogar bei Drucken von 10 000 bar der Einfluß des Druckes auf die Gleichgewichtskonstante vernachlässigt werden kann. Druckänderungen von 250 - 2000 bar werden also keinen meßbaren Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante haben.

### 3.3.2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gilt folgende Beziehung:

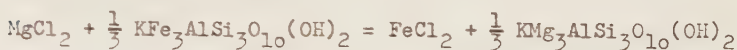
$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

In dieser als van't Hoff'sche Reaktionsisobare bezeichneten Gleichung ist  $\Delta H$  die Reaktionsenthalpie für die in Gleichung (1) beschriebene Ionenaustauschreaktion. Für ideale Lösungen sollte  $\ln K$  eine lineare Funktion von  $1/T$  sein.

In Tabelle 4 sind die Mittelwerte der experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Versuchstemperaturen zusammengestellt.

T a b e l l e 4

Experimentell bestimmte Gleichgewichtskonstanten für die Ionenaustauschreaktion



| (° C) | $\frac{1}{T(\text{°K})}$ | K     | Standardabweichung | $\ln K$ |
|-------|--------------------------|-------|--------------------|---------|
| 700   | $1.027 \cdot 10^{-3}$    | . 055 | $\pm . 004$        | - 2.90  |
| 650   | $1.083 \cdot 10^{-3}$    | . 070 | $\pm . 005$        | - 2.66  |
| 600   | $1.145 \cdot 10^{-3}$    | . 090 | $\pm . 005$        | - 2.41  |
| 550   | $1.214 \cdot 10^{-3}$    | . 108 | $\pm . 003$        | - 2.23  |
| 500   | $1.293 \cdot 10^{-3}$    | . 126 | $\pm . 005$        | - 2.07  |

Die Mittelwerte der Gleichgewichtskonstanten  $K$  wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Reaktionen (s. Tabelle 1 Spalte 19) berechnet. Die in Tabelle 1 Spalte 19 mit  $*$  bezeichneten  $K$ -Werte wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

In Abb. 16 ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten graphisch dargestellt.

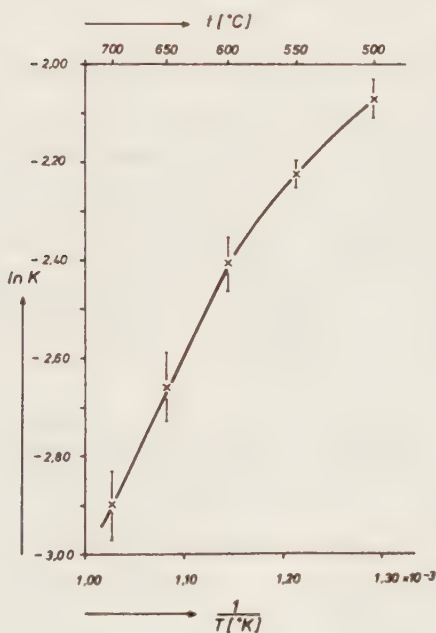


Abb. 16

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  zwischen  $500^\circ \text{C}$  und  $700^\circ \text{C}$ .

Die Bedingung für ideale Mischungen, daß  $\ln K$  eine lineare Funktion von  $\frac{1}{T}$  ist, wird im Temperaturbereich von  $700^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  innerhalb der analytischen Genauigkeit experimentell gut erfüllt. Bei  $550^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$  gilt diese lineare Beziehung nicht mehr. Der Biotit beginnt vom Verhalten idealer Mischungen abzuweichen. Dieses Abweichen vom Modell der idealen Mischungen ist möglicherweise verbunden mit einer starken Ordnungstendenz bei der Verteilung von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  auf die beiden verschiedenen Oktaedrischen Punktlagen im Biotitgitter. (HAGGSTRÖM, WÄPPLING, ANNERSTEN, 1969).

Diese Abweichung vom Verhalten idealer Mischungen im Temperaturbereich um  $500^{\circ}\text{C}$  ist auch an anderen Mg/Fe-Silikaten beobachtet worden. SCHULIEN, FRIEDRICHSSEN & HELLNER (1970) konnten diese Abweichung beim Olivin nachweisen, die bei  $450^{\circ}\text{C}$  sehr ausgeprägt ist. An Orthopyroxenen ist die Abweichung von der Idealität im Temperaturbereich um  $500^{\circ}\text{C}$  von SAXENA & GHOSE (1971) beschrieben worden, die gleichzeitig eine starke Ordnungstendenz von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  in den beiden ungleichwertigen Gitterplätzen M (1) und M (2) des Orthopyroxens beobachteten. VIRGO & HAFNER (1969) hatten den steigenden Ordnungsgrad von  $\text{Mg}^{2+}$  in den M (1)- und  $\text{Fe}^{2+}$  in den M (2)- Positionen des Orthopyroxens mit sinkender Temperatur mit Hilfe Mössbauer-spektroskopischer Messung nachweisen können.

### 3.4. Berechnung der Reaktionsenthalpie.

Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  aus experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten muß normalerweise die Reaktionsenthalpie als Funktion der Temperatur ausgedrückt werden, d.h. es müssen die Molwärmen aller Reaktionsteilnehmer im untersuchten Temperaturbereich als Funktionen von T bekannt sein. Ist die Reaktionsenthalpie in einem bestimmten Temperaturbereich nicht temperaturabhängig, so kann die Gleichung (9) integriert werden und man erhält

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (10)$$

$\Delta H$  ist nicht temperaturabhängig, wenn  $\ln K$  eine lineare Funktion von  $1/T$  ist. In diesem Falle kann die Wärmetönung  $\Delta H$  aus der Steigung  $-\frac{\Delta H}{R}$  der Geraden bestimmt werden. Sind 2 oder mehrere Gleichgewichtskonstanten in einem Temperaturbereich zwischen  $T_1$  und  $T_2$  gemessen worden, in dem  $\Delta H$  temperaturunabhängig ist, so kann die van't Hoffsche Gleichung (9) zwischen den Grenzen  $T_1$  und  $T_2$  integriert werden:

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11)$$

Dann kann aus den K- Werten die Wärmetönung  $\Delta H$  direkt berechnet werden.

Abb. 16 zeigt, daß für die Ionenaustauschreaktion (1) im Temperaturbereich  $700^\circ \text{C} - 600^\circ \text{C}$   $\ln K$  gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen eine Gerade ergibt. In diesem Temperaturbereich kann also

$\Delta H$  nach Gleichung (11) berechnet werden. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie für den Ionenaustausch von  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  zwischen Biotit und Salzphase bei  $550^{\circ} C$  und  $500^{\circ} C$  kann Gleichung (11) nicht mehr benutzt werden. Durch Einsetzen der in Tabelle 4 zusammengestellten Werte für  $T_1 = 700^{\circ} C$  und  $T_2 = 600^{\circ} C$  in Gleichung (11) erhält man:

$$\ln 0.090 - \ln 0.055 = -\frac{\Delta H}{R} (1.145 \cdot 10^{-3} - 1.027 \cdot 10^{-3})$$

$$-\Delta H = \frac{0.49 \cdot 1.9872}{0.118 \cdot 10^{-3}}$$

$$+\Delta H = -8.25 \pm 0.3 \text{ kcal/mol.}$$

Die Ionenaustauschreaktion verläuft also zwischen  $700^{\circ} C$  und  $600^{\circ} C$  exotherm und ist ein Beispiel für das von Le Chatelier - Braun formulierte "Prinzip des kleinsten Zwanges."

### 3.5. Die Mg/Fe - Verteilung zwischen Biotit und Olivin im Temperaturbereich 550 - 650° C.

In einer früheren Arbeit ist mit einer analogen Versuchsanordnung, wie sie hier bei den Untersuchungen am Biotitmischkristall beschrieben wurde, das Mischkristallverhalten des Olivins im Temperaturbereich 450 - 650° C und bei 1000 bar Wasserdampfdruck überprüft worden. (SCHULIEN, FRIEDRICHSEN & HELLMER (1970)). Als Reaktionspartner für die Olivinmischkristalle  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  waren ebenfalls 2- molare  $(Mg, Fe)Cl_2$  - Lösungen gewählt worden und mit Hilfe der experimentell bestimmten Verteilungsisothermen das Mischkristallverhalten des Olivins über den gesamten möglichen Fe - Mg - Konzentrationsbereich untersucht worden. Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß der Olivin bei 500° C schon merklich im Bereich der Fe- reichen Mischkristalle vom Verhalten idealer Mischungen abweicht. Diese Abweichung ist bei 450° C im gesamten Mischkristallbereich sehr ausgeprägt.

Im Temperaturbereich 550 - 650° C dagegen kann das Mischkristallverhalten des Olivins gut mit dem Modell der idealen Lösungen beschrieben werden. Da auch der Biotitmischkristall in diesem Temperaturbereich kein merkliches Abweichen vom Verhalten idealer Mischungen zeigt, ist die Fe/Mg- Verteilung zwischen den beiden Silikatphasen nur noch eine Funktion der Temperatur. Zwischen 550° C und 650° C

und wahrscheinlich auch höheren Temperaturen kann der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Oliv.-Biot.}}$  als Temperaturindikator, das heißt als Geothermometer für Gesteinsparagenesen angewendet werden, in denen Biotit und Olivin koexistieren. In den Abb. 17 - 19 sind die vollständigen Verteilungsisothermen sowohl für den Mg/Fe- Austausch zwischen Olivin und Salzphase (1) als auch zwischen Biotit und Salzphase (2) dargestellt. In Tabelle 5 sind die Gleichgewichtskonstanten für die binären Systeme Biotit / Salz und Olivin / Salz zusammengestellt für die Temperaturen 650, 600 und 550° C. Aus diesen Gleichgewichtskonstanten wurden dann die Verteilungskoeffizienten für die Mg/Fe- Verteilung zwischen Olivin und Biotit berechnet.

T a b e l l e 5

Verteilungskoeffizienten für die binären Systeme Biotit/ Salz, Olivin/Salz und Biotit/Olivin im Temperaturbereich 550 - 650° C.

| T (° C) | $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Biot.-Salz}}$ | $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Oliv.-Salz}}$ | $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Oliv.-Biot.}}$ |
|---------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 650     | 0.070                                  | 0.083                                  | 1.19                                    |
| 600     | 0.090                                  | 0.120                                  | 1.33                                    |
| 550     | 0.108                                  | 0.154                                  | 1.43                                    |

Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten zeigt zunächst, daß mit steigender Temperatur die  $K_{\text{Mg} - \text{Fe}}^{\text{Oliv.} - \text{Biot.}}$  dem Wert 1 zustreben. Die K- Werte sind für die einzelnen Temperaturen so gut unterscheidbar, daß sie als Temperaturindikator für Mineralparagenesen benutzt werden können, in denen Biotit und Olivin koexistieren. Solche Mineralparagenesen sind vorwiegend in ultramafischen Gesteinen wie Kimberliten, Pyroxeniten, Lamprophyren, Pikriten und Gabbros beobachtet wurden (WYLLIE, 1967). Analysendaten des Mg- und Fe- Gehaltes von koexistierenden Olivinen und Biotiten sind in der Literatur leider nicht gefunden worden, so daß die Anwendbarkeit dieses Geothermometers auf natürliche Olivin - Biotit - Paragenesen noch nicht getestet werden konnte. Der Einbau von anderen Kationen neben  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  in die Oktaederpositionen, z.B. von  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , wie er oft in natürlichen Biotiten beobachtet wird, beeinflußt das Mischkristallverhalten der Phasen kaum, falls diese Ionen nicht in hohen Konzentrationen eingebaut werden. Dies zeigten Untersuchungen von YAROSHEVSKI (1970) an Klinopyroxenen.

Die Verteilungsisothermen in den Abb. 17 - 19 zeigen, daß das  $\text{Mg}^{2+}$ - Ion stärker ins Biotitgitter als ins Olivingitter eingebaut wird, während das  $\text{Fe}^{2+}$ - Ion im Olivingitter im Vergleich zum Biotitgitter angereichert ist. RAMBERG (1952) erklärte dies mit den unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff in den verschiedenen Silikatstrukturen. Er

zeigte, daß die Elektronegativität der Sauerstoffionen, die an die metallischen Ionen gebunden sind, um so größer wird, je mehr Si-O-Si- Ketten in der Silikatstruktur vorhanden sind. Das bedeutet, daß der effektive Elektronegativitätswert von Sauerstoff schrittweise anwächst in der Reihe:

Inselsilikate - Kettensilikate - Bändersilikate -  
Schichtsilikate - Gerüstsilikate.

Das erklärt, warum das Olivingitter normalerweise etwas mehr  $\text{Fe}^{2+}$  aufnimmt, als das Biotitgitter. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Effekt aber ab, wie die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen.

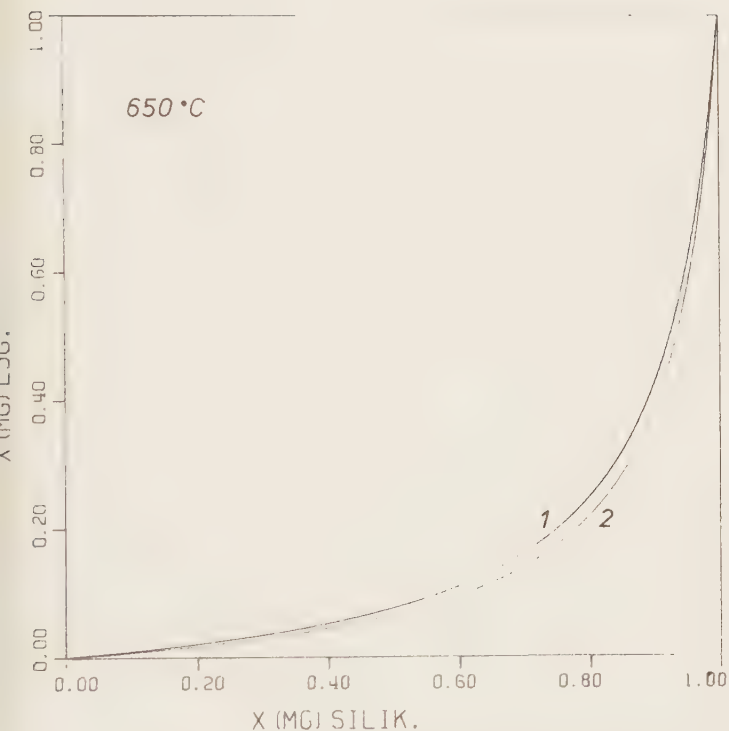


Abb. 17 Gleichgewichtsisothermen für die Verteilung  
von  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  zwischen 1 Olivin und Salzphase  
2 Biotit und Salzphase  
bei  $650^{\circ} C$ .

Anm. Die Verteilungskurven wurden nach der Gleichung

$$K = \frac{x_{Mg}^{Lsg}(1-x_{Mg}^{Biot.})}{(1-x_{Mg}^{Lsg})x_{Mg}^{Biot.}}$$

konstruiert. Hierbei wurde K mittels  
der Methode der kleinsten Quadrate  
verfeinert.

s. Anm. Abb. 15

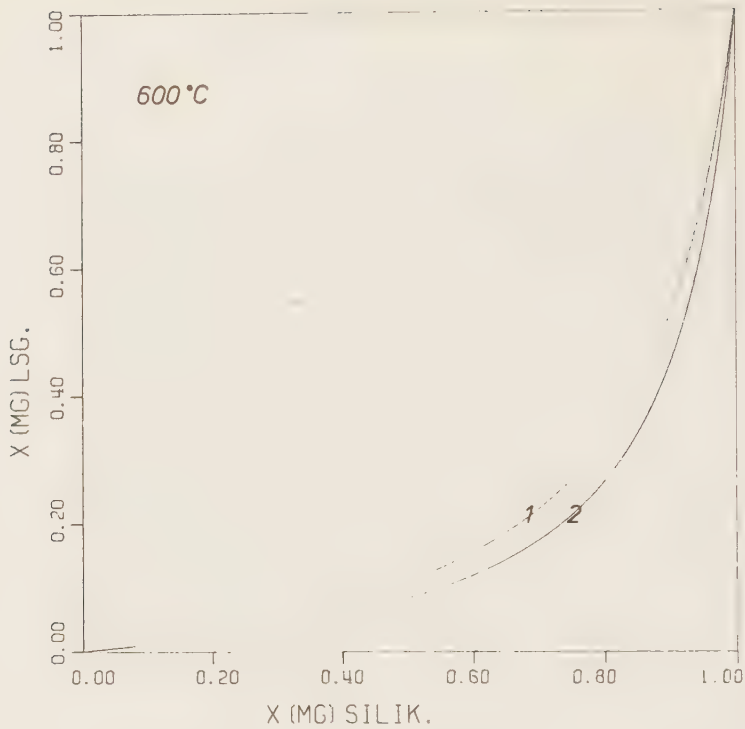


Abb. 18 Gleichgewichtsisothermen für die Verteilung  
von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  zwischen 1 Olivin und Salzphase  
2 Biotit und Salzphase  
bei  $600^{\circ}\text{C}$ .

s. Anm. Abb. 15 und Anm. Abb. 17

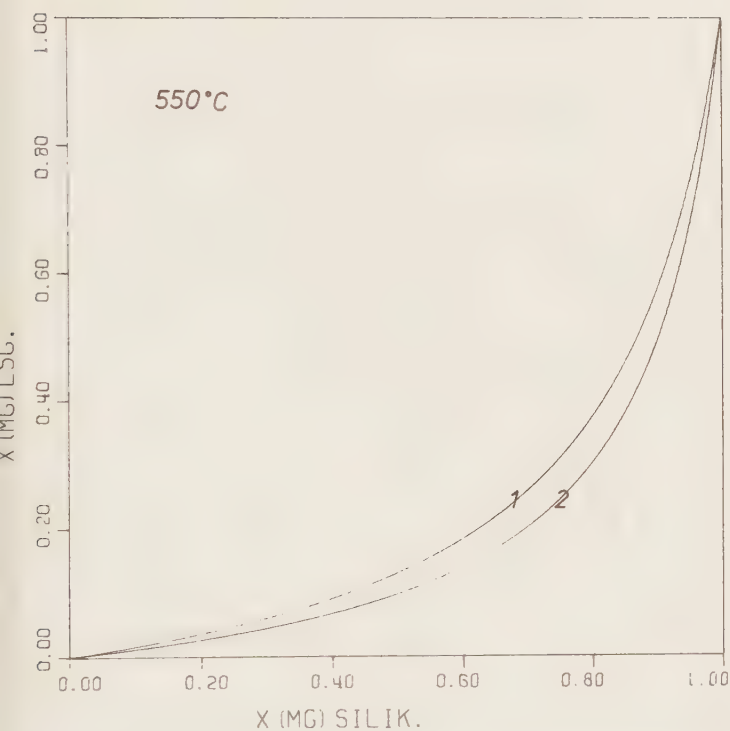


Abb. 19 Gleichgewichtsisothermen für die Verteilung  
von  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  zwischen 1 Olivin und Salzphase  
2 Biotit und Salzphase  
bei  $550^{\circ}C$ .

s. Anm. Abb. 15 und Anm. Abb. 17

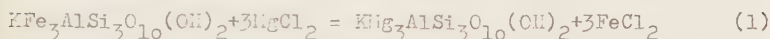
#### 4. Z U S A M M E N F A S S U N G.

Die Gleichgewichtsverteilung von Magnesium und Eisen zwischen Biotit und einer koexistenten Salzphase in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Wasserdampfdruck und unterschiedlichem  $Mg^{2+}/Fe^{2+}$  - Molverhältnis wurde im Temperaturbereich 500 - 700° C bei Wasserdampfdrucken von 250 - 2000 bar untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die  $Mg^{2+}$  - Ionen bevorzugt in das Biotitgitter eingebaut werden, während die  $Fe^{2+}$  - Ionen in der Salzphase angereichert werden. Dies stimmt mit einer Regel von V.M. GOLDSCHMIDT überein, die besagt, daß das kleinere Ion ( $Mg^{2+}$  0.65 Å) bevorzugt in der festen Phase konzentriert wird und das größere Ion ( $Fe^{2+}$  0.76 Å) in der Dampfphase, wenn 2 Ionen ähnliche Ionenradien und gleiche Ladung haben.

Mit steigender Temperatur nimmt die Neigung des Magnesium-iones zu, in das Biotitgitter einzutreten. Dieses Verhalten wird auch an natürlichen Biotiten beobachtet, die um so Mg-reicher sind, je höher ihre Bildungstemperatur liegt.

Mit Hilfe der vollständigen Verteilungsisothermen konnte nachgewiesen werden, daß der Biotit im Temperaturbereich 500 - 700° C und über den gesamten möglichen Mg/Fe - Konzentrationsbereich eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. In erster Näherung kann er auch in diesem Temperaturbereich als idealer Mischkristall angesehen werden.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die Ionenaustauschreaktion



ergibt für  $500^\circ\text{C}$  einen Wert 0.126, der mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt und für  $700^\circ\text{C}$  einen Wert von 0.055 besitzt.

Die Bedingungen für ideale Mischungen, daß  $\ln K$  eine lineare Funktion von  $1/T$  ist, wird im Temperaturbereich  $600 - 700^\circ\text{C}$  innerhalb der analytischen Genauigkeit gut erfüllt. Bei  $550^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  gilt diese lineare Beziehung nicht, mehr, der Biotit beginnt vom Verhalten der idealen Mischungen abzuweichen. Diese Abweichung ist möglicherweise mit einem Ordnungseffekt bei der  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$  - Verteilung auf die beiden unterschiedlichen oktaedrischen Punktlagen des Biotitgitters verbunden.

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Ionenaustauschreaktion (1) ergibt einen Wert von  $- 8.3 \text{ kcal/mol}$ . Die Reaktion verläuft also exotherm. Sie ist ein Beispiel für das LE CHATELIER - BRAUN'sche "Prinzip des kleinsten Zwanges."

Im Temperaturbereich  $600 - 700^\circ\text{C}$  kann die  $\text{Mg}/\text{Fe}$ - Verteilung zwischen Biotit und Olivin als "geologisches Thermometer" verwendet werden für Gesteine wie Pikrite, Pyroxenite, Kimberlite, Gabbros und Lamprophyre, in denen die beiden  $\text{Mg}/\text{Fe}$ - Mischkristalle koexistieren. In diesem Tem-

peraturbereich ist der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Oliv.-Biot.}}$  nur eine Funktion der Temperatur. Er hat für  $550^{\circ}\text{C}$  einen Wert von 1.43, für  $600^{\circ}\text{C}$  liegt er bei 1.33 und für  $650^{\circ}\text{C}$  bei 1.19. Mit steigender Temperatur strebt  $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Oliv.-Biot.}}$  also dem Wert 1 zu. Bei niedrigeren Temperaturen kann das Mischkristallverhalten sowohl von Biotit als auch von Olivin nicht mehr exakt mit dem Modell der idealen Mischungen beschrieben werden, beide Phasen beginnen deutlich vom Verhalten idealer Mischungen abzuweichen. In diesem Bereich ist  $K_{\text{Mg-Fe}}^{\text{Oliv.-Biot.}}$  nicht mehr als exakter Temperaturindikator brauchbar.

Ein Vergleich der Mg/Fe- Verteilung zwischen Olivin und Biotit zeigt, daß das  $\text{Mg}^{2+}$ - Ion bevorzugt ins Biotitgitter eingebaut wird, während das Olivingitter mehr  $\text{Fe}^{2+}$ - Ionen aufnimmt als das Biotitgitter. Unterschiede im Sauerstoffbindungstyp der einzelnen Silikatstrukturen (RAUBERG, 1961) bewirken diese Kationenverteilung. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Effekt aber ab, wie aus den Verteilungsisothermen der Abb. 17 - 19 abgelesen werden kann. Diese Untersuchungen ermöglichen auch eine Aussage über die hydrothermale Umwandlung von Biotit zu Chlorit. Es konnte nachgewiesen werden, daß die hydrothermale Umwandlung von Biotit zu Chlorit eine Funktion der Temperatur, des Wasserdampfdruckes und der Kaliumionenkonzentration in der Salzphase ist. Bei einem Unterschuß an Kalium in der Salzphase,

werden Biotite teilweise chloritisiert. Die Chloritisierung der Biotite nimmt zu mit sinkender Temperatur und steigendem Wasserdampfdruck, sie nimmt ab mit steigender Temperatur und steigender Kaliumionenkonzentration in der Dampfphase. Zum Beispiel ist bei  $650^{\circ}\text{C}$  und 1500 bar Wasserdampfdruck der Biotit stabil, wenn 0,6 Mol Kaliumionen der Salzphase vorhanden sind, aber bei  $550^{\circ}\text{C}$  und 1500 bar ist der Biotit bei diesem Kaliumgehalt der Salzphase stark chloritisiert.

Bei der Kaliummetasomatose kann die Dampfphase als Transportmedium für den Kaliumionenaustausch zwischen verschiedenen Mineralphasen betrachtet werden. Das Kaliumionenreservoir für die Kaliummetasomatose in Gesteinen ist häufig in den Silikatphasen dieser Gesteine, zum Beispiel im Biotit oder in den Kalifeldspäten zu finden.

## 5. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- ALLAN, J.E. (1959): The Determination of Iron and Manganese by Atomic Absorption. Spectrochim.Acta, 15, 800 - 807
- ALTHAUS, E. (1966): Die Atom-Absorptions-Spektral-Photometrie, ein neues Hilfsmittel zur Mineralanalyse. Neues Jahrb.Mineral. Abh., 88, 1966, 259 - 280.
- BARSHAD, I. (1948): Vermiculite and its Relation to Biotite as Revealed by Base Exchange Reactions, X-Ray Analyses, Differential Thermal Curves and Water Content. Amer.Mineral., 33, 655 - 678
- EARTH, T.F.W.(1936): Structural and Petrological Studies in Dutchess County, New York, Pt. II. Bull.Geol.Soc.Amer., 47, 775 - 849
- (1956): Studies in Gneiss and Granite I and II. Norsk Vidensk.-Akad. Oslo mat.-nat. Kl. Skr. 2 1 - 35
- BERKMAN, S.I.(1954): Röntgenograms of Iron-Magnesium Micas. Doklady Akad.Sci. USSR, 95 145 ff
- BROWN, G. (1961): The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralog.Soc.(Clay Mineral Group) London.

DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1962):

Rock-forming Minerals. Part 3 Sheet  
Silicates.

Longmans, London.

DE GALAN, L. & SAMAEY, G.F. (1969):

Trivial Causes for the Banding of  
Analytical Curves in Atom Absorption  
Spectrometry.

Spectrochim.Acta, Part B, 24, 679-683

ENGEL, A.E.J. & ENGEL, C.G. (1960):

Progressive Metamorphism and Granitization of the Major Paragneiss,  
northwest Adirondack Mountains, New  
York. Part II, Mineralogy. Bull.Geol.  
Soc. Amer. 71, 1 - 58

EUGSTER, H.P.(1957):

Heterogeneous Reactions involving  
Oxidation and Reduction at High Pressures and Temperatures.

J. Chem.Phys., 26, 1160 - 1161

----- (1957a):

Stability of Annite.

Carnegie Instit.Washington Yearbook  
1956/57

----- & WONES, D.R. (1962):

Stability Relations of the Ferruginous Biotite, Annite.

J. Petrol., 3, 82 - 125

- GORBATSCHEV, R.(1969): Element Distribution between Biotite and Ca-amphibole in some Igneous or Pseudo-Igneous Plutonic Rocks.  
Neues Jahrb.Mineral., Abh.111, 314-342
- GOWER, J.A. (1957): X-Ray Measurement of the Iron-Magnesium Ratio in Biotites.  
Amer.J.Sci. 255, 142 - 156
- HÄGGSTRÖM, L., WÄPPLING, R. & ANNERSTEN, H. (1969): Mössbauer Study of Oxidized Iron Silicate Minerals.  
Phys.stat.sol. 33, 741 - 748
- HEINRICH, E.W.(1946): Studies in the Mica Group; the Biotite Phlogopite Series.  
Amer.J.Sci., 244, 836 - 848
- HENRY, W. (1803): Experiments on the Quantity of Gas Absorbed by Water, at the Different Temperatures and under Different Pressures.  
Phil.Trans.Roy.Soc. London, Part 1, No. 3 29 - 42, 274 - 276
- HIETANEN, A. (1971): Distribution of Elements in Biotite-Hornblende Pairs and in an Orthopyroxene-Clinopyroxene Pair from Zoned Plutons, Northern Sierra Nevada, California.  
Contr.Mineral.Petrol. 30, 161 - 176

HILL, A.E., DURHAM, G.S. & RICCI, J.E. (1940):

Isomorphous Salts in Solubility Equilibrium between Liquid and Solid Phases.

J.Amer.Chem.Soc., 62, 2723 - 2732

HINRICHSSEN, T.(1966):

Über Stabilitätsbereiche der Mg-Fe<sup>2+</sup>-Al-Mischkristalle rhombischer Hornblenden.

Dissertation, Mineral.Inst.Univ.Marburg

KORTUM, G. (1972):

Einführung in die chemische Thermodynamik.

Verl.Chemie GmbH, Weinheim-Bergstr.

KRETZ, R. (1959):

Chemical Studies of Garnet, Biotite and Hornblende from Gneiss of southwestern Quebec, with Emphasis on Distribution of Elements in Coexisting Minerals.

J.Geol., 67, 371 - 402

----- (1960):

The Distribution of Certain Elements among Coexisting Calcic Pyroxenes, Calcic Amphiboles and Biotites in Skarns.

Geochim.Cosmochim.Acta, 20, 161 - 191

----- (1961):

Some Applications of Thermodynamics to Coexisting Minerals of Variable Composition Examples: Orthopyroxene-Clinopyroxene and Orthopyroxene-Garnet  
J.Geol., 69, 361 - 387

- KRETZ, R. (1963): Distribution of Magnesium and Iron between Orthopyroxene and Calcic Pyroxene in Natural Mineral Assemblages.  
J.Geol. 71, 773 - 785
- KULLERUD, G. (1953): The FeS-ZnS System as a Geological Thermometer.  
Norsk Geol.Tidskr., 32, 61 - 147
- LARIMER, J.W.(1968): Experimental Studies on the System Fe-MgOSiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and their Bearing on Petrology of Chondritic Meteorites.  
Geochim.Cosmochim.Acta 32, 1187-1207
- LE RENARD, J. & MAMY, J. (1971): Etude de la structure des phases hydratées des phlogopites altérées par des projections de Fourier monodimensionnelles.  
Bull.Groupe franc.Argiles, 23, 119-127
- MEDARIS, L.G.jr. (1969): Partitioning of Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> between Coexisting synthetic Olivine and Orthopyroxene.  
Amer.J.Sci. 267, 945 - 968
- MOREY, G.W. & INGERSON, E. (1937): A Bomb for Use in Hydrothermal Experimentation.  
Amer.Mineral., 22, 1121 - 1122

- MUAN, A. (1963): Silver-Palladium Alloys as Crucible Material in Studies of Low-Melting Iron Silicates.  
J.Amer.Ceram.Soc., 42, 344-347
- MUELLER, R.F.(1960): Compositional Characteristics and Equilibrium Relations in Mineral Assemblages of a Metamorphosed Iron Formation.  
Amer.J.Sci., 258, 449 - 490
- (1962): Energetics of Certain Silicate Solutions.  
Geochim.Cosmochim.Acta, 26, 581-598
- (1972): Stability of Biotite: a Discussion.  
Amer.Mineral., 57, 300 - 316
- NAFZIGER, R.H. & MUAN, A. (1967): Equilibrium Phase Compositions and Thermodynamic Properties of Olivines and Pyroxenes in the System  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ .  
Amer.Mineral., 52, 1364 - 1385
- NONNENMACHER, G. & SCHLESER, F.H. (1965): Quantitative Analyse von Metallen, insbesondere von Metallspuren, mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektral-photometrie.  
Zeitschr.Anal.Chemie, 200, 284 - 293

- NORTON, F.J. (1955):       Dissociation Pressures of Iron and  
Copper Oxides.  
Gener.Electr.Res.Lab.Rep.No.55-RL-1248  
16 ff
- ORVILLE, P.M.(1963):     Alkali on Exchange between Vapor and  
Feldspar Phases.  
Amer.J.Sci. 261, 201 - 237
- (1972):           Plagioclase Cation Exchange Equili-  
briums with Aqueous Chloride Solution.  
Results at 700° C and 2000 bars in the  
Presence of Quartz.  
Amer.J.Sci., 272, 234 - 272
- PAVLISHIN, V.I., WOSTENKOW, S.I., MAKOVCHUK, V.P. & SHANDRIK, L  
(1971):           Role of Crystal Orientation and Ex-  
ternal Pressure in the Conversion of  
Phlogopite into Vermiculite.  
Doklad.Akad.Nau K USSR, 201, 439-442
- RAMBERG, H. (1952):       Chemical Bonds and Distribution of  
Cations in Silicates.  
J.Geol., 60, 331 - 355
- & DE VORE, G.W. (1951):  
The Distribution of Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in  
Coexisting Olivines and Pyroxenes.  
J.Geol., 59, 193 - 210

- RIMSAITE, J.H.Y.(1967): Studies on Rock-Forming Micas.  
Geol.Surv.Canada, Bull. 149
- ROBERT, M. (1971): Etude experimentale de l'évolution  
des micas (Biotites):II. Les autres  
possibilités d'évolution des micas et  
leur place par rapport à la vermiculit-  
tisation.  
Ann.agron., 22, 155 - 181
- ROBINSON, J.W.(1966): Atomic Absorption Spectroscopy.  
M.Dekker Inc, New York
- ROEDDER, E.W.(1958): Technique for the Extraction and par-  
tial Chemical Analysis of Fluid-Fil-  
led Inclusions from Minerals.  
Econ.Geol., 53, 235 - 269
- ROY, R. & ROMO, L.A.(1957) Weathering Studies. 1. New Data on  
Vermiculite.  
J.Geol., 65, 603 - 610
- SAXENA, S.K. (1968): Crystal-Chemical Aspects of Distribu-  
tion of Elements among Certain Coexi-  
sting Rock-Forming Silicates.  
Neues Jahrb.Miner.,Abh. 108, 292-323
- (1968): Distribution of Elements between Co-  
existing Minerals and the Nature of  
Solid Solution in Garnet.  
Amer.Mineral., 53, 994 - 1014

- SAXENA, S.K. (1969): Silicate Solid Solutions and Geothermometry. 2. Distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  between Coexisting Olivine and Pyroxene.  
Contr.Mineral.Petrol., 22, 147 - 156
- (1969): Silicate Solid Solutions and Geothermometry. 3. Distribution of Fe and Mg between Coexisting Garnet and Biotite.  
Contr.Mineral.Petrol., 22, 259 - 267
- (1971): Thermodynamics of Rock-Forming Crystalline Solutions.  
Techn.Rep.NASA, X-644-71-436
- & CHOSE, S. (1971):  
 $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{Fe}^{2+}$  Order-Disorder and the Thermodynamics of the Orthopyroxene Crystallin Solution.  
Amer.Mineral., 56, 532 - 559
- SCHULIEN, S., FRIEDRICHSEN, H. & HELLMER, E. (1970):  
Das Mischkristallverhalten des Olivins zwischen 450° C und 650° C bei 1 Kb Druck.  
Neues Jahrb.Mineral., Mh., Jg. 1970, 141-147
- SCHÜRMANN, L.(1966): Zur Stabilität metamorpher monokliner Hornblenden.  
Dissertation, Mineral.Inst.Univ.Marburg

- SCHWARTZ, G.M.(1958):      Alteration of Biotite under Mesothermal Conditions.  
Econ.Geol., 53, 164 - 177
- SEN, S.K. & CHAKRABORTY, K.R. (1968):  
Magnesium-Iron Exchange Equilibrium in Garnet-Biotite and Metamorphic Grade.  
Neues Jahrb.Mineral., Abh.108, 181-207
- UREY, H.C.      (1935):      Some Thermodynamic Properties of Hydrogen and Deuterium. Nobel lecture.  
Angew.Chemie, 48, 315 - 320
- (1947):      The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances.  
J.Chem.Soc., 1947, 562 - 581
- VIRGO, D. & HAFNER, S.S. (1969):  
Fe<sup>2+</sup>, Mg Order-Disorder in Heated Orthopyroxenes.  
Miner.Soc.Amer.Spec.Pap. 2, 67 - 81
- WATSON, K.D. (1955):      Kimberlite at Bachelor Lake, Quebec.  
Amer.Mineral., 40, 565 - 579
- WELZ, E.      (1972):      Atom-Absorptions-Spektroskopie.  
Verl.Chemie, Weinheim-Bergstr.
- WINCHELL, A.N.(1935):      The Biotite System.  
Amer.Mineral., 20, 773 - 779

- WONES, D.R. (1963): Physical Properties of Synthetic Biotites. on the Join Phlogopite - Annite.  
Amer. Mineral., 48, 1300 - 1321
- (1963): Phase Equilibria of "Ferriannite"  
 $KFe_3^{2+}Fe^{+2}Si_7C_{10}(OH)_2$ .  
Amer. J. Sci. 261, 581 - 596
- & EUGSTER, H.P. (1965):  
Stability of Biotite: Experiment,  
Theory and Application.  
Amer. Mineral., 50, 1228 - 1272
- WYLLIE, P.J. (1967): Ultramafic and Related Rocks.  
J. Wiley & Sons, Inc., New York, London  
Sydney
- YAROSHEVSKIY, A.A. (1970): Structural Ordering of Isomorphous Mixtures.  
Geochemistry International, 1970,  
643 - 651
- YODER, H.S. & EUGSTER, H.P. (1954):  
Phlogopite Synthesis and Stability  
Range.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 6, 157 - 185

Tabelle 1

Ergebnisse der Untersuchungen am System  $(\text{Mg,Fe})\text{Cl}_2 - \text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ T = 700° C     $\text{PH}_2\text{O} = 1000 - 2000$  b    2 m

| 1                           | 2                         | 3                          | 4                           | A U S G A N G S S U B S T A N Z E N |                                       |                                                             |                                           | 8 |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---|
|                             |                           |                            |                             | 5                                   | 6                                     | 7                                                           | 7                                         |   |
| Versuch<br>Nr.              | Tempera-<br>tur<br>(° C ) | PH <sub>2</sub> O<br>(bar) | Versuchs-<br>dauer<br>(Std) | x <sub>Mg</sub> <sup>Biot.</sup>    | 1.)<br>x <sub>Mg</sub> <sup>Lsg</sup> | 2.)<br>(Mg+Fe) <sub>Biot</sub> /<br>(Mg+Fe) <sub>Salz</sub> | K <sup>Biot.</sup> /<br>K <sup>Salz</sup> |   |
| Molverhältnis Molverhältnis |                           |                            |                             |                                     |                                       |                                                             |                                           |   |
| 95 M-sBi                    | 700                       | 1000                       | 72                          | • 75                                | 0                                     | 1 : 1                                                       | 2 : 1                                     |   |
| 97 M-sBi                    | 700                       | 1200                       | 71                          | 0                                   | 1.00                                  | 1 : 1                                                       | 1 : 0,75                                  |   |
| 98 M -sBi                   | 700                       | 1200                       | 68                          | • 50                                | 0                                     | 1 : 1                                                       | 1 : 0,7                                   |   |
| 103 M-sBi                   | 700                       | 1000                       | 72                          | • 50                                | 1.00                                  | 2 : 1                                                       | 1 : 0,7                                   |   |
| 104 M-sBi                   | 700                       | 1000                       | 48                          | • 25                                | 0                                     | 1 : 1                                                       | 1 : 0,6                                   |   |
| 105 M-sBi                   | 700                       | 1000                       | 48                          | • 50                                | 0                                     | 1 : 1                                                       | 2 : 1                                     |   |
| 108 M-sBi                   | 700                       | 1000                       | 63                          | 1.00                                | • 80                                  | 1 : 1                                                       | 1,5 : 1                                   |   |
| 145 M-sBi                   | 700                       | 1000                       | 72                          | 1.00                                | • 50                                  | 1 : 1                                                       | 2 : 1                                     |   |
| 146 M-sBi                   | 700                       | 1000                       | 48                          | • 50                                | 1.00                                  | 1 : 1                                                       | 2 : 1                                     |   |
| 147 M-sBi                   | 700                       | 2000                       | 96                          | • 50                                | • 50                                  | 1 : 1                                                       | 2 : 1                                     |   |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| T = 700° C      PH <sub>2</sub> O = 1000 - 2000 b      2 m |                            |                                 |                                  |                                    |                         |                         |                            |                                |                                    |                                                    |
|------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------|
| REAKTIONSERGEBNISSE                                        |                            |                                 |                                  |                                    |                         |                         |                            |                                |                                    |                                                    |
| 9                                                          | 10                         | 11                              | 12                               | 13                                 | 14                      | 15                      | 16                         | 17                             | 18                                 | 19                                                 |
| Mg<br>im Biotit<br>(m-Mol)                                 | Fe<br>im Biotit<br>(m-Mol) | Mg + Fe<br>im Biotit<br>(m-Mol) | X <sub>Mg</sub> <sup>Biot.</sup> | 1) relativer<br>Fehler in<br>Mol-% | Mg<br>in Salz-<br>phase | Fe<br>in Salz-<br>phase | Mg+Fe<br>in Salz-<br>phase | X <sub>Mg</sub> <sup>Lsg</sup> | 2) relativer<br>Fehler<br>in Mol-% | K <sub>B</sub><br>Verteil-<br>ungskoeffi-<br>zient |
| .526                                                       | .263                       | .789                            | .667                             | 1.8                                | .022                    | .231                    | .253                       | .087                           | .6                                 | .047                                               |
| .560                                                       | .132                       | .692                            | .810                             | 1.2                                | .016                    | .066                    | .082                       | .195                           | .8                                 | .056                                               |
| .296                                                       | .342                       | .638                            | .464                             | 4.0                                | .011                    | .266                    | .277                       | .040                           | .5                                 | .048                                               |
| .654                                                       | .074                       | .728                            | .898                             | .8                                 | .015                    | .051                    | .066                       | .228                           | 1.6                                | .034                                               |
| .135                                                       | .464                       | .599                            | .226                             | 1.2                                | .002                    | .103                    | .105                       | .016                           | .4                                 | .055                                               |
| .296                                                       | .328                       | .624                            | .474                             | 2.3                                | .011                    | .342                    | .353                       | .032                           | .4                                 | .037                                               |
| .691                                                       | .040                       | .731                            | .946                             | .3                                 | .304                    | .079                    | .383                       | .793                           | 1.7                                | .218*                                              |
| .709                                                       | .046                       | .755                            | .939                             | .4                                 | .172                    | .150                    | .322                       | .534                           | 2.2                                | .074                                               |
| .728                                                       | .037                       | .765                            | .952                             | .5                                 | .245                    | .208                    | .453                       | .540                           | 2.1                                | .059                                               |
| .566                                                       | .135                       | .701                            | .808                             | 1.1                                | .036                    | .149                    | .185                       | .194                           | 1.0                                | .057                                               |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| T = 650° C |     | PH <sub>2</sub> O = 800 - 1500 b |     | 2 m  |     |       |         |
|------------|-----|----------------------------------|-----|------|-----|-------|---------|
| 1          | 2   | 3                                | 4   | 5    | 6   | 7     | 8       |
| 111 M-sBi  | 650 | 1000                             | 113 | 1.00 | 0   | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 114 M-sBi  | 650 | 800                              | 94  | 1.00 | 0   | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 115 M-sBi  | 650 | 1000                             | 91  | .75  | .50 | 1 : 1 | 2.1 : 1 |
| 122 M-sBi  | 650 | 800                              | 67  | .25  | 0   | 1 : 1 | 1.4 : 1 |
| 124 M-sBi  | 650 | 800                              | 89  | .50  | 0   | 1 : 1 | 1.5 : 1 |
| 125 M-sBi  | 650 | 800                              | 89  | 1.00 | .50 | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 166 M-sBi  | 650 | 1500                             | 91  | .75  | 0   | 1 : 1 | 2.1 : 1 |
| 167 M-sBi  | 650 | 1500                             | 91  | .25  | .40 | 1 : 1 | 3 : 1   |
| 170 M-sBi  | 650 | 1000                             | 92  | .50  | .20 | 1 : 1 | 3.5 : 1 |
| 193 M-sBi  | 650 | 1500                             | 165 | .75  | .30 | 1 : 1 | 3.5 : 1 |

T a b e l l e 1 (Fortsetzung)

T = 650° C PH<sub>2</sub>O = 800 - 1500 b 2 m

| 9     | 10    | 11    | 12    | 13  | 14    | 15    | 16    | 17    | 18  | 19    |
|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| • 585 | • 157 | • 742 | • 789 | 1.2 | • 038 | • 144 | • 182 | • 209 | 2.3 | • 070 |
| • 541 | • 140 | • 681 | • 794 | 1.5 | • 025 | • 120 | • 145 | • 173 | • 7 | • 055 |
| • 732 | • 111 | • 843 | • 869 | 1.2 | • 261 | • 391 | • 652 | • 400 | 2.0 | • 100 |
| • 137 | • 467 | • 640 | • 227 | 1.1 | • 003 | • 137 | • 139 | • 020 | • 3 | • 069 |
| • 307 | • 358 | • 665 | • 455 | 3.9 | • 006 | • 164 | • 170 | • 036 | • 7 | • 045 |
| • 791 | • 038 | • 829 | • 954 | • 6 | • 206 | • 170 | • 376 | • 548 | 3.0 | • 059 |
| • 475 | • 239 | • 714 | • 665 | 1.1 | • 042 | • 340 | • 382 | • 110 | 1.4 | • 063 |
| • 258 | • 200 | • 458 | • 564 | • 7 | • 021 | • 220 | • 241 | • 087 | 1.0 | • 073 |
| • 312 | • 219 | • 531 | • 588 | 4.1 | • 021 | • 199 | • 220 | • 095 | • 9 | • 073 |
| • 452 | • 110 | • 562 | • 804 | • 8 | • 034 | • 112 | • 146 | • 232 | 3.2 | • 074 |

1  
00  
1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

|           | T = 600° C |      | PH <sub>2</sub> O = 800 - 1500 b |      | 2 m  |       |         |
|-----------|------------|------|----------------------------------|------|------|-------|---------|
| 1         | 2          | 3    | 4                                | 5    | 6    | 7     | 8       |
| 123 M-sBi | 600        | 800  | 67                               | • 75 | 1.00 | 2 : 1 | 1 : 1   |
| 130 M-sBi | 600        | 1000 | 142                              | 0    | • 50 | 1 : 1 | 0.7 : 1 |
| 131 M-sBi | 600        | 1000 | 142                              | 0    | • 40 | 1 : 1 | 0.5 : 1 |
| 132 M-sBi | 600        | 800  | 147                              | 1.00 | • 50 | 1 : 1 | 0.8 : 1 |
| 133 M-sBi | 600        | 800  | 147                              | • 75 | • 50 | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 136 M-sBi | 600        | 1000 | 189                              | 0    | • 70 | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 137 M-sBi | 600        | 1000 | 172                              | 0    | • 60 | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 140 M-sBi | 600        | 1000 | 215                              | • 75 | 0    | 1 : 1 | 1 : 1   |
| 176 M-sBi | 600        | 1000 | 144                              | • 25 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1   |
| 178 M-sBi | 600        | 1500 | 168                              | 1.00 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1   |

T a b e l l e 1 (Fortsetzung)

T = 600° C PH<sub>2</sub>O = 800 - 1500 b 2 m

| 9     | 10    | 11    | 12    | 13  | 14    | 15    | 16    | 17    | 18  | 19    |
|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-----|-------|
| • 913 | • 048 | • 961 | • 950 | • 8 | • 125 | • 065 | • 190 | • 657 | 2.2 | • 101 |
| • 362 | • 444 | • 806 | • 449 | 2.5 | • 002 | • 031 | • 033 | • 069 | • 9 | • 090 |
| • 239 | • 448 | • 687 | • 348 | 1.9 | • 001 | • 027 | • 028 | • 046 | • 5 | • 090 |
| • 822 | • 060 | • 882 | • 932 | • 6 | • 314 | • 238 | • 552 | • 568 | 1.1 | • 096 |
| • 401 | • 058 | • 459 | • 874 | 1.2 | • 178 | • 284 | • 462 | • 385 | 3.9 | • 090 |
| • 258 | • 172 | • 430 | • 597 | 1.1 | • 006 | • 059 | • 065 | • 093 | 1.0 | • 070 |
| • 298 | • 305 | • 603 | • 494 | 3.4 | • 019 | • 224 | • 243 | • 078 | • 3 | • 087 |
| • 432 | • 239 | • 671 | • 643 | 1.9 | • 005 | • 039 | • 044 | • 114 | 1.0 | • 072 |
| • 128 | • 466 | • 594 | • 215 | 4.6 | • 002 | • 145 | • 147 | • 014 | • 4 | • 051 |
| • 411 | • 118 | • 529 | • 777 | 2.5 | • 041 | • 147 | • 188 | • 218 | 1.8 | • 080 |

1  
9  
1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

T = 550° C PH<sub>2</sub>O = 250 - 500 b 2 m .

| 1         | 2   | 3   | 4   | 5    | 6    | 7     | 8        |
|-----------|-----|-----|-----|------|------|-------|----------|
| 13 M-sBi  | 550 | 250 | 157 | 1.00 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 14 M-sBi  | 550 | 250 | 157 | 1.00 | . 30 | 1 : 1 | 1 : 1    |
| 16 M-sBi  | 550 | 350 | 157 | 0    | 1.00 | 2 : 1 | 2 : 1    |
| 18 M-sBi  | 550 | 300 | 298 | . 25 | 0    | 2 : 1 | 2 : 1    |
| 19 M-sBi  | 550 | 300 | 298 | 0    | . 10 | 2 : 1 | 2 : 1    |
| 20 M-sBi  | 550 | 300 | 298 | 1.00 | . 75 | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 21 M-sBi  | 550 | 300 | 298 | . 75 | 1.00 | 2 : 1 | 2 : 1    |
| 22 M-sBi  | 550 | 300 | 296 | . 50 | 1.00 | 2 : 1 | 2 : 1    |
| 23 M-sBi  | 550 | 300 | 296 | . 50 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 24 M-sBi  | 550 | 300 | 296 | . 25 | 1.00 | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 101 M-sBi | 550 | 300 | 210 | 1.00 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 116 M-sBi | 550 | 300 | 240 | 1.00 | 0    | 1 : 1 | 0.75 : 1 |
| 117 M-sBi | 550 | 300 | 240 | . 50 | 1.00 | 2 : 1 | 1 : 1    |
| 142 M-sBi | 550 | 500 | 264 | 0    | 1.00 | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 194 M-sBi | 550 | 500 | 279 | . 50 | . 30 | 1 : 1 | 3.5 : 1  |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

T = 550° C    PH<sub>2</sub>O = 250 - 500 b    2 m

| 9     | 10    | 11    | 12    | 13  | 14    | 15    | 16    | 17    | 18  | 19     |
|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-----|--------|
| • 538 | • 197 | • 729 | • 732 | 3.6 | • 092 | • 294 | • 386 | • 239 | 2.0 | • 115  |
| • 548 | • 080 | • 628 | • 873 | 3.0 | • 263 | • 370 | • 633 | • 416 | 4.1 | • 104  |
| • 264 | • 321 | • 585 | • 451 | 5.7 | • 022 | • 224 | • 246 | • 089 | 2.5 | • 118  |
| • 127 | • 384 | • 511 | • 249 | 1.9 | • 028 | • 466 | • 494 | • 056 | 1.4 | • 179* |
| • 018 | • 542 | • 560 | • 033 | • 5 | • 004 | • 310 | • 314 | • 012 | • 7 | • 354* |
| • 675 | • 017 | • 692 | • 975 | • 9 | • 173 | • 049 | • 222 | • 780 | 3.7 | • 091  |
| • 601 | • 050 | • 651 | • 923 | 1.2 | • 264 | • 121 | • 385 | • 685 | 5.5 | • 183* |
| • 665 | • 130 | • 795 | • 836 | 2.4 | • 075 | • 140 | • 215 | • 348 | 4.9 | • 105  |
| • 264 | • 375 | • 639 | • 413 | 5.0 | • 025 | • 229 | • 264 | • 069 | 1.5 | • 105  |
| • 111 | • 022 | • 132 | • 841 | 5.3 | • 194 | • 291 | • 485 | • 400 | 4.6 | • 125  |
| • 439 | • 150 | • 589 | • 745 | 1.9 | • 049 | • 167 | • 216 | • 227 | 2.1 | • 101  |
| • 507 | • 167 | • 674 | • 752 | 2.4 | • 145 | • 423 | • 568 | • 255 | 1.0 | • 112  |
| • 578 | • 136 | • 714 | • 810 | 2.7 | • 080 | • 188 | • 268 | • 299 | 7.3 | • 100  |
| • 477 | • 179 | • 656 | • 728 | 3.0 | • 78  | • 253 | • 331 | • 236 | 6.8 | • 115  |
| • 344 | • 190 | • 534 | • 644 | 2.8 | • 032 | • 179 | • 211 | • 152 | 4.8 | • 099  |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| T = 500° C    PH <sub>2</sub> O = 300 - 500 b    2 m |     |     |     |      |      |       |          |
|------------------------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|-------|----------|
| 1                                                    | 2   | 3   | 4   | 5    | 6    | 7     | 8        |
| 25 M-sBi                                             | 500 | 300 | 399 | . 75 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1 ** |
| 28 M-sBi                                             | 500 | 300 | 400 | . 50 | 0    | 1 : 1 | 2 : 1 ** |
| 29 M-sBi                                             | 500 | 300 | 400 | . 25 | 1.00 | 1 : 1 | 2 : 1 ** |
| 51 M-sBi                                             | 500 | 300 | 432 | . 50 | 0    | 1 : 1 | 1 : 1    |
| 52 M-sBi                                             | 500 | 300 | 432 | . 75 | 0    | 2 : 1 | 1 : 1    |
| 67 M-sBi                                             | 500 | 300 | 452 | 1.00 | 0    | 1 : 1 | 1 : 1    |
| 68 M-sBi                                             | 500 | 300 | 452 | . 25 | 0    | 1 : 1 | 1 : 1    |
| 82 M-sBi                                             | 500 | 300 | 435 | 0    | . 10 | 1 : 1 | 1 : 1    |
| 83 M-sBi                                             | 500 | 300 | 436 | 1.00 | . 75 | 1 : 1 | 1 : 1    |
| 118 M-sBi                                            | 500 | 300 | 380 | 1.00 | 0    | 2 : 1 | 1.5 : 1  |
| 143 M-sBi                                            | 500 | 500 | 407 | 0    | 1.00 | 1 : 1 | 2 : 1    |
| 188 M-sBi                                            | 500 | 500 | 456 | 1.00 | 0    | 2 : 1 | 2 : 1    |
| 190 M-sBi                                            | 500 | 500 | 456 | . 50 | 1.00 | 1 : 1 | 3 : 1    |

T a b e l l e 1 (Fortsetzung)

| T = 500° C |       | PH <sub>2</sub> O = 300 - 500 b |       | 2 m |       |       |       |       |     |        |
|------------|-------|---------------------------------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-----|--------|
| 9          | 10    | 11                              | 12    | 13  | 14    | 15    | 16    | 17    | 18  | 19     |
| • 457      | • 322 | • 779                           | • 586 | 3.1 | • 067 | • 433 | • 500 | • 134 | 1.0 | • 110  |
| • 203      | • 290 | • 493                           | • 412 | 3.1 | • 057 | • 513 | • 570 | • 100 | 1.2 | • 158  |
| • 499      | • 105 | • 604                           | • 827 | 1.2 | • 187 | • 260 | • 447 | • 418 | 4.2 | • 150  |
| • 167      | • 243 | • 410                           | • 408 | 7.5 | • 026 | • 290 | • 316 | • 082 | 2.0 | • 129  |
| • 308      | • 179 | • 487                           | • 632 | 3.8 | • 105 | • 490 | • 595 | • 176 | 2.3 | • 124  |
| • 513      | • 185 | • 698                           | • 734 | 3.8 | • 178 | • 580 | • 758 | • 235 | 2.8 | • 112  |
| • 078      | • 297 | • 375                           | • 208 | 3.1 | • 013 | • 422 | • 435 | • 030 | • 4 | • 118  |
| • 037      | • 401 | • 438                           | • 084 | 2.5 | • 003 | • 290 | • 293 | • 011 | • 6 | • 121  |
| • 681      | • 028 | • 709                           | • 961 | • 6 | • 615 | • 168 | • 783 | • 785 | 2.4 | • 148  |
| • 514      | • 096 | • 610                           | • 842 | 2.1 | • 317 | • 578 | • 895 | • 355 | 3.2 | • 104  |
| • 432      | • 147 | • 579                           | • 746 | 1.8 | • 017 | • 047 | • 064 | • 265 | 6.7 | • 124  |
| • 340      | • 073 | • 413                           | • 824 | 2.3 | • 115 | • 188 | • 303 | • 380 | 4.2 | • 130  |
| • 635      | • 075 | • 710                           | • 895 | 1.5 | • 180 | • 120 | • 300 | • 600 | 2.2 | • 176* |

1.)  $x_{\text{Mg}}^{\text{Biot.}}$  =  $\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}}$  im Biotit 2.)  $x_{\text{Mg}}^{\text{Lsg}}$  =  $\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}}$  in der Salzphase

\* diese  $K_D$  - Werte wurden bei der Berechnung des Mittelwertes von  $K_D$  nicht berücksichtigt.  
 \*\* in diesen Versuchen wurde KF statt KCl den Salzlösungen zugegeben.

T a b e l l e 2 a

Mg - Bestimmungen der Chloridphasen.

T = 700° C / PH<sub>2</sub>O = 1000 - 2000 b 2 m

| Versuch<br>Nr. | Salzmen-<br>ge<br>(ml) | Eichlösungen<br>Mg<br>(ppm) | Extink-<br>tion | Salzphasen<br>Extink-<br>tion | Mg<br>(ppm) | Mg<br>(m-Mol) |
|----------------|------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| 95 M-sBi       | 500                    | 0,5                         | 0,155           | 0,163                         | 0,546       | 0,022         |
|                |                        | 1,0                         | . 285           | . 163                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 163                         |             |               |
| 97 M-sBi       | 500                    | 0,25                        | . 090           | . 137                         | 0,390       | 0,016         |
|                |                        | 0,5                         | . 168           | . 136                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 136                         |             |               |
| 98 M-sBi       | 500                    | 0,25                        | . 092           | . 093                         | . 270       | . 011         |
|                |                        | 0,5                         | . 163           | . 092                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 093                         |             |               |
| 103 M-sBi      | 500                    | . 25                        | . 079           | . 110                         | . 360       | . 015         |
|                |                        | . 50                        | . 153           | . 108                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 110                         |             |               |
| 104 M-sBi      | 500                    | . 10                        | . 030           | . 014                         | . 043       | . 002         |
|                |                        | . 25                        | . 075           | . 013                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 013                         |             |               |
| 105 M-sBi      | 500                    | . 25                        | . 080           | . 078                         | . 258       | . 011         |
|                |                        | . 50                        | . 150           | . 080                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 080                         |             |               |
| 108 M-sBi      | 20000                  | . 10                        | . 042           | . 073                         | . 185       | . 304         |
|                |                        | . 25                        | . 090           | . 073                         |             |               |
|                |                        |                             |                 | . 073                         |             |               |

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

| T = 700° C / PH <sub>2</sub> O = 1000 - 2000 b 2m |                        |                             |                 |                               |             |               |
|---------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| Versuch<br>Nr.                                    | Salzmen-<br>ge<br>(ml) | Eichlösungen<br>Mg<br>(ppm) | Extink-<br>tion | Salzphasen<br>Extink-<br>tion | Mg<br>(ppm) | Mg<br>(m-Mol) |
| 145 M-sBi                                         | 10000                  | . 10                        | . 035           | . 073                         | . 210       | . 172         |
|                                                   |                        | . 25                        | . 085           | . 073                         |             |               |
|                                                   |                        |                             |                 | . 068                         |             |               |
| 146 M-sBi                                         | 5000                   | . 50                        | . 150           | . 169                         | . 596       | . 245         |
|                                                   |                        | 1.0                         | . 265           | . 168                         | . 596       |               |
|                                                   |                        |                             |                 | . 169                         |             |               |
| 147 M-sBi                                         | 5000                   | . 10                        | . 035           | . 031                         | . 088       | . 036         |
|                                                   |                        | . 25                        | . 088           | . 031                         |             |               |
|                                                   |                        |                             |                 | . 031                         |             |               |
| T = 650° C / PH <sub>2</sub> O = 800 - 1500 b 2m  |                        |                             |                 |                               |             |               |
| 111 M-sBi                                         | 5000                   | . 10                        | . 039           | . 038                         | . 093       | . 038         |
|                                                   |                        | . 25                        | . 090           | . 034                         |             |               |
|                                                   |                        |                             |                 | . 035                         |             |               |
| 114 M-sBi                                         | 500                    | . 50                        | . 150           | . 176                         | . 602       | . 025         |
|                                                   |                        | 1.0                         | . 293           | . 178                         |             |               |
|                                                   |                        |                             |                 | . 178                         |             |               |
| 115 M-sBi                                         | 5000                   | . 50                        | . 168           | . 210                         | . 635       | . 261         |
|                                                   |                        | 1.0                         | . 310           | . 205                         |             |               |
|                                                   |                        |                             |                 | . 205                         |             |               |

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

T = 650 ° C / PH<sub>2</sub>O = 800 - 1500 b 2m

|           |      |      |       |       |       |       |
|-----------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 122 M-sBi | 500  | . 10 | . 036 | . 025 | . 070 | . 003 |
|           |      | . 25 | 0,085 | . 025 |       |       |
|           |      |      |       | . 025 |       |       |
| 124 M-sBi | 500  | . 10 | . 030 | . 035 | . 130 | . 006 |
|           |      | . 25 | . 070 | . 037 |       |       |
|           |      |      |       | . 037 |       |       |
| 125 M-sBi | 5000 | . 25 | . 070 | . 141 | . 500 | . 206 |
|           |      | . 50 | . 135 | . 138 |       |       |
|           |      |      |       | . 138 |       |       |
| 166 M-sBi | 5000 | . 10 | . 033 | . 030 | . 101 | . 042 |
|           |      | . 25 | 0,080 | . 033 |       |       |
|           |      |      |       | . 033 |       |       |
| 167 M-sBi | 5000 | . 10 | . 036 | . 018 | . 050 | . 021 |
|           |      | . 25 | . 083 | . 018 |       |       |
|           |      |      |       | . 018 |       |       |
| 170 M-sBi | 5000 | . 10 | . 033 | . 018 | . 053 | . 021 |
|           |      | . 25 | . 082 | . 018 |       |       |
|           |      |      |       | . 018 |       |       |
| 193 M-sBi | 5000 | . 10 | . 020 | . 018 | . 083 | . 034 |
|           |      | . 25 | . 050 | . 017 |       |       |
|           |      |      |       | . 015 |       |       |

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

T = 600° C / PH<sub>2</sub>O = 500 - 1500 b 2m

|                |            |       |       |        |
|----------------|------------|-------|-------|--------|
| 123 M-sBi 5000 | . 25 . 087 | . 105 | . 305 | . 125  |
|                | . 50 . 158 | . 103 |       |        |
|                |            | . 103 |       |        |
| 130 M-sBi 500  | . 10 . 030 | . 017 | . 056 | . 0023 |
|                | . 25 . 068 | . 016 |       |        |
|                |            | . 015 |       |        |
| 131 M-sBi 500  | . 10 . 028 | . 009 | . 033 | . 0013 |
|                | . 25 . 068 | . 009 |       |        |
|                |            | . 009 |       |        |
| 132 M-sBi 5000 | . 50 . 128 | . 188 | . 765 | . 314  |
|                | 1.0 . 233  | . 188 |       |        |
|                |            | . 190 |       |        |
| 133 M-sBi 5000 | . 25 . 066 | . 113 | . 431 | . 178  |
|                | . 50 . 125 | . 108 |       |        |
|                |            | . 110 |       |        |
| 136 M-sBi 500  | . 10 . 028 | . 040 | . 147 | . 006  |
|                | . 25 . 068 | . 039 | .     |        |
|                |            | . 040 |       |        |
| 137 M-sBi 500  | . 25 . 064 | . 115 | . 451 | . 019  |
|                | . 50 . 128 | . 115 |       |        |
|                |            | . 117 |       |        |

Tabelle 2 a (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} \approx 500 - 1500 \text{ b}$  2m

|           |     |      |       |       |       |       |
|-----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 140 M-sBi | 500 | . 10 | . 025 | . 028 | . 110 | . 005 |
|           |     | . 25 | . 062 | . 028 |       |       |
|           |     |      |       | . 028 |       |       |

|           |     |      |       |       |       |       |
|-----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 176 M-sBi | 500 | . 10 | . 030 | . 013 | . 041 | . 002 |
|           |     | . 25 | . 080 | . 013 |       |       |
|           |     |      |       | . 013 |       |       |

|           |      |      |       |       |       |       |
|-----------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 178 M-sBi | 5000 | . 10 | . 030 | . 030 | . 100 | . 041 |
|           |      | . 25 | . 075 | . 032 |       |       |
|           |      |      |       | . 030 |       |       |

$T = 550^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b}$  2m

|          |      |      |       |       |       |       |
|----------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 13 M-sBi | 5000 | . 25 | . 065 | . 055 | . 223 | . 092 |
|          |      | . 50 | . 128 | . 058 |       |       |
|          |      |      |       | . 058 |       |       |

|          |      |      |       |       |       |       |
|----------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 14 M-sBi | 5000 | . 50 | . 130 | . 160 | . 640 | . 263 |
|          |      | 1.0  | . 240 | . 162 |       |       |
|          |      |      |       | . 160 |       |       |

|          |     |      |       |       |       |       |
|----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 16 M-sBi | 500 | . 50 | . 117 | . 122 | . 537 | . 022 |
|          |     | 1.0  | . 230 | . 125 |       |       |
|          |     |      |       | . 126 |       |       |

|          |      |      |       |       |       |       |
|----------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 18 M-sBi | 5000 | . 10 | . 025 | . 021 | . 070 | . 028 |
|          |      | . 25 | . 063 | . 018 |       |       |
|          |      |      |       | . 018 |       |       |

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

T = 550° C / PH<sub>2</sub>O = 250 - 500 b 2m

|           |       |      |       |       |       |       |
|-----------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 19 M-sBi  | 500   | . 10 | . 027 | . 030 | . 113 | . 004 |
|           |       | . 25 | . 064 | . 050 |       |       |
|           |       |      |       | . 032 |       |       |
| 20 M-sBi  | 5000  | . 25 | . 060 | . 095 | . 420 | . 173 |
|           |       | . 50 | . 110 | . 097 |       |       |
|           |       |      |       | . 097 |       |       |
| 21 M-sBi  | 20000 | . 10 | . 031 | . 048 | . 161 | . 264 |
|           |       | . 25 | . 070 | . 045 |       |       |
|           |       |      |       | . 048 |       |       |
| 22 M-sBi  | 5000  | . 10 | . 033 | . 060 | . 181 | . 075 |
|           |       | . 25 | . 087 | . 062 |       |       |
|           |       |      |       | . 061 |       |       |
| 23 M-sBi  | 500   | . 50 | . 162 | . 185 | . 603 | . 025 |
|           |       | 1.0  | . 305 | . 190 |       |       |
|           |       |      |       | . 190 |       |       |
| 24 M-sBi  | 10000 | . 10 | . 035 | . 085 | . 236 | . 194 |
|           |       | . 25 | . 092 | . 085 |       |       |
|           |       |      |       | . 086 |       |       |
| 101 M-sBi | 5000  | . 10 | . 032 | . 038 | . 119 | . 049 |
|           |       | . 25 | . 080 | . 037 |       |       |
|           |       |      |       | . 038 |       |       |

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

$T = 550^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b}$  2m

---

|                |      |       |       |       |       |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 116 M-sBi 5000 | . 25 | . 080 | . 113 | . 354 | . 145 |
|                | . 50 | . 158 | . 115 |       |       |
|                |      |       | . 113 |       |       |

---

|                |      |       |       |       |       |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 117 M-sBi 5000 | . 10 | . 032 | . 060 | . 194 | . 080 |
|                | . 25 | . 080 | . 063 |       |       |
|                |      |       | . 063 |       |       |

---

|                |      |       |       |       |       |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 142 M-sBi 5000 | . 10 | . 032 | . 063 | . 189 | . 078 |
|                | . 25 | . 078 | . 060 |       |       |
|                |      |       | . 060 |       |       |

---

|                |      |       |       |       |       |
|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 194 M-sBi 5000 | . 10 | . 030 | . 023 | . 077 | . 032 |
|                | . 25 | . 073 | . 023 |       |       |
|                |      |       | . 023 |       |       |

---

$T = 500^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 300 - 500 \text{ b}$  2m

---

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 25 M-sBi 5000 | . 10 | . 033 | . 053 | . 162 | . 067 |
|               | . 25 | . 082 | . 053 |       |       |
|               |      |       | . 053 |       |       |

---

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 28 M-sBi 5000 | . 10 | . 033 | . 048 | . 140 | . 057 |
|               | . 25 | . 087 | . 048 |       |       |
|               |      |       | . 048 |       |       |

---

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 29 M-sBi 5000 | . 25 | . 085 | . 155 | . 455 | . 187 |
|               | . 50 | . 165 | . 153 |       |       |
|               |      |       | . 153 |       |       |

---

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

| T = 500 <sup>0</sup> C / PH <sub>2</sub> O = 300 - 500 b |       | 2m   |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 51 M-sBi                                                 | 500   | . 50 | . 165 | . 190 | . 618 | . 026 |
|                                                          |       | 1.0  | . 288 | . 190 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 190 |       |       |
| 52 M-sBi                                                 | 5000  | . 10 | . 030 | . 080 | . 254 | . 105 |
|                                                          |       | . 25 | . 077 | . 078 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 078 |       |       |
| 67 M-sBi                                                 | 5000  | . 25 | . 095 | . 155 | . 432 | . 178 |
|                                                          |       | . 50 | . 175 | . 158 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 160 |       |       |
| 68 M-sBi                                                 | 500   | . 25 | . 090 | . 105 | . 296 | . 013 |
|                                                          |       | . 50 | . 176 | . 103 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 105 |       |       |
| 82 M-sBi                                                 | 500   | . 10 | . 034 | . 023 | . 074 | . 003 |
|                                                          |       | . 25 | . 085 | . 025 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 025 |       |       |
| 83 M-sBi                                                 | 20000 | . 25 | . 090 | . 132 | . 374 | . 615 |
|                                                          |       | . 50 | . 168 | . 130 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 130 |       |       |
| 118 M-sBi                                                | 5000  | . 50 | . 140 | . 210 | . 771 | . 317 |
|                                                          |       | 1.0  | . 265 | . 210 |       |       |
|                                                          |       |      |       | . 208 |       |       |

T a b e l l e 2 a (Fortsetzung)

$T = 500^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 300 - 500 \text{ b}$  2m

|                 |      |       |       |       |       |
|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 143 M-sBi 5000  | . 10 | . 035 | . 015 | . 042 | . 017 |
|                 | . 25 | . 077 | . 013 |       |       |
|                 |      |       | . 014 |       |       |
| 188 M-sBi 5000  | . 25 | . 070 | . 075 | . 280 | . 115 |
|                 | . 50 | . 128 | . 075 |       |       |
|                 |      |       | . 075 |       |       |
| 190 M-sBi 20000 | . 10 | . 027 | . 032 | . 110 | . 180 |
|                 | . 25 | . 068 | . 030 |       |       |
|                 |      |       | . 030 |       |       |

T a b e l l e 2 b

Mg - Bestimmungen der Biotite,

T = 700° C / PH<sub>2</sub>O = 1000 - 2000 b

| Versuch<br>Nr. | Biotit-<br>menge<br>(ppm) | Eichlösungen<br>Mg<br>(ppm) | Extink-<br>tionen | Biotitphasen<br>Extink-<br>tion | Mg<br>(ppm) | Mg<br>(m-Mol) |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------|---------------|
| 95 M-sBi       | 2,5                       | 0,25                        | 0,085             | . 105                           | 0,320       | 0,526         |
|                |                           | . 50                        | . 158             | . 105                           |             |               |
|                |                           |                             |                   | . 105                           |             |               |
| 97 M-sBi       | 2,5                       | . 25                        | . 090             | . 118                           | . 340       | . 560         |
|                |                           | . 50                        | . 173             | . 118                           | .           |               |
|                |                           |                             |                   | . 118                           |             |               |
| 98 M-sBi       | 10                        | . 50                        | . 165             | . 231                           | . 720       | . 296         |
|                |                           | 1.0                         | . 300             | . 230                           |             |               |
|                |                           |                             |                   | . 230                           |             |               |
| 103 M-sBi      | 2,5                       | . 25                        | . 077             | . 125                           | . 398       | . 654         |
|                |                           | . 50                        | . 152             | . 123                           |             |               |
|                |                           |                             |                   | . 123                           |             |               |
| 104 M-sBi      | 10                        | . 25                        | . 070             | . 092                           | . 329       | . 135         |
|                |                           | . 50                        | . 140             | . 092                           |             |               |
|                |                           |                             |                   | . 092                           |             |               |
| 105 M-sBi      | 10                        | . 50                        | . 135             | . 180                           | . 720       | . 296         |
|                |                           | 1.0                         | . 230             | . 178                           |             |               |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

$T = 700^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 1000 - 2000 \text{ b}$

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 108 M-sBi 2,5 | . 25 | . 087 | . 145 | . 420 | . 691 |
|               | . 50 | . 173 | . 145 |       |       |
|               |      |       | . 143 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 145 M-sBi 2,5 | . 25 | . 077 | . 133 | . 431 | . 709 |
|               | . 50 | . 153 | . 133 |       |       |
|               |      |       | . 133 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 146 M-sBi 2,5 | . 25 | . 080 | . 135 | . 443 | . 728 |
|               | . 50 | . 150 | . 135 |       |       |
|               |      |       | . 133 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 147 M-sBi 2,5 | . 25 | . 082 | . 110 | . 344 | . 566 |
|               | . 50 | . 158 | . 111 |       |       |
|               |      |       | . 111 |       |       |

$T = 650^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 800 - 1500 \text{ b}$

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 111 M-sBi 2,5 | . 25 | . 087 | . 120 | . 355 | . 585 |
|               | . 50 | . 163 | . 120 |       |       |
|               |      |       | . 121 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 114 M-sBi 2,5 | . 25 | . 087 | . 113 | . 322 | . 541 |
|               | . 50 | . 160 | . 113 |       |       |
|               |      |       | . 113 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 115 M-sBi 2,5 | . 25 | . 087 | . 150 | . 445 | . 732 |
|               | . 50 | . 163 | . 148 |       |       |
|               |      |       | . 150 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

T = 650° C / PH<sub>2</sub>O = 800 - 1500 b

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 122 M-sBi 10  | . 25 | . 081 | . 108 | . 333 | . 137 |
|               | . 50 | . 160 | . 108 |       |       |
|               |      |       | . 108 |       |       |
| 124 M-sBi 2,5 | . 10 | . 029 | . 050 | . 182 | . 300 |
|               | . 25 | . 072 | . 050 |       |       |
|               |      |       | . 050 |       |       |
| 125 M-sBi 2,5 | . 25 | . 072 | . 131 | . 481 | . 791 |
|               | . 50 | . 130 | . 133 |       |       |
|               |      |       | . 133 |       |       |
| 166 M-sBi 2,5 | . 25 | . 082 | . 093 | . 289 | . 475 |
|               | . 50 | . 155 | . 095 |       |       |
|               |      |       | . 093 |       |       |
| 167 M-sBi 10  | . 25 | . 080 | . 198 | . 627 | . 258 |
|               | . 50 | . 155 | . 198 |       |       |
|               |      |       | . 198 |       |       |
| 170 M-sBi 10  | . 50 | . 133 | . 195 | . 757 | . 312 |
|               | 1.0  | . 253 | . 195 |       |       |
|               |      |       | . 195 |       |       |
| 193 M-sBi 2,5 | . 25 | . 050 | . 055 | . 275 | . 452 |
|               | . 50 | . 100 | . 055 |       |       |
|               |      |       | . 055 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 500 - 1500 \text{ b}$

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 123 M-sBi 2,5 | . 25 | . 082 | . 173 | . 555 | . 913 |
|               | . 50 | . 155 | . 177 |       |       |
|               |      |       | . 177 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 130 M-sBi 2,5 | . 10 | . 025 | . 055 | . 220 | . 362 |
|               | . 25 | . 063 | . 053 |       |       |
|               |      |       | . 055 |       |       |

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 131 M-sBi 10 | . 50 | . 127 | . 143 | . 582 | . 239 |
|              | 1.0  | . 235 | . 145 |       |       |
|              |      |       | . 143 |       |       |

|             |      |       |       |       |       |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 132 M-sBi 1 | . 10 | . 028 | . 055 | . 200 | . 822 |
|             | . 25 | . 068 | . 055 |       |       |
|             |      |       | . 055 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 133 M-sBi 2,5 | . 10 | . 028 | . 067 | . 244 | . 401 |
|               | . 25 | . 068 | . 064 |       |       |
|               |      |       | . 067 |       |       |

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 136 M-sBi 10 | . 25 | . 065 | . 163 | . 627 | . 258 |
|              | . 50 | . 125 | . 160 |       |       |
|              |      |       | . 160 |       |       |

|             |      |       |       |       |       |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 137 M-sBi 5 | . 25 | . 065 | . 093 | . 363 | . 298 |
|             | . 50 | . 125 | . 093 |       |       |
|             |      |       | . 093 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 500 - 1500 \text{ b}$

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 140 M-sBi 2,5 | . 25 | . 085 | . 088 | . 263 | . 432 |
|               | . 50 | . 163 | . 088 |       |       |
|               |      |       | . 090 |       |       |
| 176 M-sBi 10  | . 25 | . 077 | . 091 | . 313 | . 128 |
|               | . 50 | . 135 | . 091 |       |       |
|               |      |       | . 091 |       |       |
| 178 M-sBi 10  | . 50 | . 135 | . 258 | 1.000 | . 411 |
|               | 1.0  | . 248 | . 260 |       |       |
|               |      |       | . 262 |       |       |

$T = 550^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b}$

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 13 M-sBi 2,5 | . 25 | . 065 | . 085 | . 323 | . 538 |
|              | . 50 | . 130 | . 085 |       |       |
|              |      |       | . 084 |       |       |
| 14 M-sBi 2,5 | . 25 | . 064 | . 085 | . 333 | . 548 |
|              | . 50 | . 130 | . 085 |       |       |
|              |      |       | . 087 |       |       |
| 16 M-sBi 10  | . 50 | . 118 | . 148 | . 641 | . 264 |
|              | 1.0  | . 225 | . 148 |       |       |
|              |      |       | . 148 |       |       |
| 18 M-sBi 10  | . 25 | . 072 | . 084 | . 307 | . 127 |
|              | . 50 | . 133 | . 085 |       |       |
|              |      |       | . 086 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

T = 550° C / PH<sub>2</sub>O = 250 - 500 b

|          |     |     |       |       |       |       |
|----------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| 19 M-sBi | 100 | .10 | . 032 | . 140 | . 438 | . 018 |
|          |     | .50 | . 158 | . 140 |       |       |

|          |     |      |       |       |       |       |
|----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 20 M-sBi | 2,5 | . 25 | . 082 | . 133 | . 411 | . 675 |
|          |     | . 50 | . 156 | . 135 |       |       |
|          |     |      |       | . 133 |       |       |

|          |     |      |       |       |       |       |
|----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 21 M-sBi | 2,5 | . 25 | . 080 | . 115 | . 365 | . 601 |
|          |     | . 50 | . 155 | . 115 |       |       |
|          |     |      |       | . 115 |       |       |

|          |     |      |       |       |       |       |
|----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 22 M-sBi | 2,5 | . 25 | . 092 | . 143 | . 404 | . 665 |
|          |     | . 50 | . 168 | . 143 |       |       |
|          |     |      |       | . 145 |       |       |

|          |     |      |       |       |       |       |
|----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 23 M-sBi | 2,5 | . 10 | . 038 | . 059 | . 160 | . 264 |
|          |     | . 25 | . 090 | . 059 |       |       |
|          |     |      |       | . 059 |       |       |

|          |    |      |       |       |       |       |
|----------|----|------|-------|-------|-------|-------|
| 24 M-sBi | 10 | . 10 | . 039 | . 098 | . 268 | . 111 |
|          |    | . 50 | . 170 | . 098 |       |       |
|          |    |      |       | . 095 |       |       |

|           |     |      |       |       |       |       |
|-----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 101 M-sBi | 2,5 | . 25 | . 077 | . 082 | . 267 | . 439 |
|           |     | . 50 | . 150 | . 082 |       |       |
|           |     |      |       | . 082 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

$T = 550^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b}$

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 116 M-sBi 2,5 | . 25 | . 087 | . 105 | . 309 | . 507 |
|               | . 50 | . 165 | . 107 |       |       |
|               |      |       | . 105 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 117 M-sBi 2,5 | . 25 | . 082 | . 113 | . 352 | . 578 |
|               | . 50 | . 155 | . 113 |       |       |
|               |      |       | . 113 |       |       |

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 142 M-sBi 2,5 | . 25 | . 075 | . 083 | . 290 | . 477 |
|               | . 50 | . 135 | . 083 |       |       |
|               |      |       | . 083 |       |       |

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 194 M-sBi 10 | . 50 | . 095 | . 155 | . 838 | . 344 |
|              | 1.0  | . 180 | . 157 |       |       |
|              |      |       | . 155 |       |       |

$T = 500^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 300 - 500 \text{ b}$

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 25 M-sBi 2,5 | . 25 | . 091 | . 098 | . 278 | . 457 |
|              | . 50 | . 170 | . 100 |       |       |
|              |      |       | . 098 |       |       |

|             |      |       |       |       |       |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 28 M-sBi 10 | . 25 | . 087 | . 168 | . 493 | . 203 |
|             | . 50 | . 165 | . 165 |       |       |
|             |      |       | . 168 |       |       |

|              |      |       |       |       |       |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 29 M-sBi 2,5 | . 25 | . 087 | . 105 | . 303 | . 499 |
|              | . 50 | . 173 | . 105 |       |       |
|              |      |       | . 105 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

$T = 500^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 300 - 500 \text{ b}$

|           |     |      |       |       |       |       |
|-----------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 51 M-sBi  | 10  | . 25 | . 086 | . 136 | . 406 | . 167 |
|           |     | . 50 | . 165 | . 155 |       |       |
|           |     |      |       | . 137 |       |       |
| 52 M-sBi  | 10  | . 50 | . 138 | . 202 | . 748 | . 308 |
|           |     | 1.0  | . 260 | . 200 |       |       |
|           |     |      |       | . 200 |       |       |
| 67 M-sBi  | 2,5 | . 25 | . 090 | . 110 | . 312 | . 513 |
|           |     | . 50 | . 173 | . 110 |       |       |
|           |     |      |       | . 112 |       |       |
| 68 M-sBi  | 10  | . 10 | . 042 | . 076 | . 190 | . 078 |
|           |     | . 25 | . 095 | . 076 |       |       |
|           |     |      |       | . 075 |       |       |
| 82 M-sBi  | 10  | . 10 | . 038 | . 036 | . 089 | . 037 |
|           |     | . 25 | . 088 | . 033 |       |       |
|           |     |      |       | . 033 |       |       |
| 83 M-sBi  | 2,5 | . 25 | . 083 | . 129 | . 414 | . 681 |
|           |     | . 50 | . 155 | . 132 |       |       |
|           |     |      |       | . 132 |       |       |
| 118 M-sBi | 2,5 | . 25 | . 075 | . 093 | . 313 | . 514 |
|           |     | . 50 | . 145 | . 093 |       |       |
|           |     |      |       | . 092 |       |       |

T a b e l l e 2 b (Fortsetzung)

T = 500° C / PH<sub>2</sub>O = 300 - 500 b

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| 143 M-sBi 1   | . 10 | . 030 | . 032 | . 105 | . 432 |
|               | . 25 | . 075 | . 030 |       |       |
|               |      |       | . 032 |       |       |
| 188 M-sBi 10  | . 50 | . 128 | . 198 | . 827 | . 340 |
|               | 1.0  | . 235 | . 205 |       |       |
|               |      |       | . 203 |       |       |
| 190 M-sBi 2,5 | . 25 | . 065 | . 095 | . 386 | . 635 |
|               | . 50 | . 123 | . 098 |       |       |
|               |      |       | . 098 |       |       |

T a b e l l e 2 c

Fe - Bestimmungen der Chloridphasen.

$T = 700^{\circ} \text{C} / \text{PH}_2\text{O} = 1000 - 2000 \text{ b} / 2\text{m}$

| Versuch<br>Nr. | Salz-<br>menge<br>(ml) | Eichlösungen<br>Fe (ppm) | Extink-<br>tion | Salzphasen<br>Extink-<br>tion | Fe<br>(ppm) | Fe<br>(m-Mol) |
|----------------|------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| 95 M-sBi       | 5000                   | 1                        | . 018           | . 023                         | 1.29        | . 231         |
|                |                        | 2.5                      | . 043           | . 023                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 023                         |             |               |
| 97 M-sBi       | 500                    | 2.5                      | . 043           | . 061                         | 3.68        | . 066         |
|                |                        | 5.                       | . 085           | . 063                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 064                         |             |               |
| 98 M-sBi       | 5000                   | 1                        | . 019           | . 028                         | 1.49        | . 266         |
|                |                        | 2.5                      | . 045           | . 029                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 028                         |             |               |
| 103 M-sBi      | 500                    | 2.5                      | . 043           | . 050                         | 2.88        | . 051         |
|                |                        | 5                        | . 078           | . 048                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 048                         |             |               |
| 104 M-sBi      | 500                    | 5                        | . 073           | . 082                         | 5.71        | . 102         |
|                |                        | 10                       | . 135           | . 080                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 080                         |             |               |
| 105 M-sBi      | 5000                   | 1                        | . 017           | . 033                         | 1.91        | . 342         |
|                |                        | 2.5                      | . 042           | . 033                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 032                         |             |               |
| 108 M-sBi      | 500                    | 2.5                      | . 042           | . 073                         | 4.39        | . 079         |
|                |                        | 5                        | . 080           | . 073                         |             |               |
|                |                        |                          |                 | . 073                         |             |               |

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

$T = 700^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 1000 - 2000 \text{ b} \quad / \quad 2\text{m}$

---

|               |    |       |       |      |       |
|---------------|----|-------|-------|------|-------|
| 145 M-sBi 500 | 5  | . 087 | . 143 | 8.38 | . 150 |
|               | 10 | . 165 | . 140 |      |       |
|               |    |       | . 143 |      |       |

---

|                |     |       |       |      |       |
|----------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 146 M-sBi 5000 | 1   | . 020 | . 023 | 1.16 | . 208 |
|                | 2.5 | . 048 | . 023 |      |       |
|                |     |       | . 023 |      |       |

---

|               |    |       |       |      |       |
|---------------|----|-------|-------|------|-------|
| 147 M-sBi 500 | 5  | . 080 | . 128 | 8.30 | . 149 |
|               | 10 | . 148 | . 125 |      |       |
|               |    |       | . 127 |      |       |

---



---

$T = 650^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 800 - 1500 \text{ b} \quad / \quad 2\text{m}$

---

|               |    |       |       |      |       |
|---------------|----|-------|-------|------|-------|
| 111 M-sBi 500 | 5  | . 075 | . 115 | 8.02 | . 144 |
|               | 10 | . 143 | . 118 |      |       |
|               |    |       | . 118 |      |       |

---

|               |     |       |       |      |       |
|---------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 114 M-sBi 500 | 2.5 | . 042 | . 115 | 6.71 | . 120 |
|               | 5   | . 083 | . 113 |      |       |
|               |     |       | . 113 |      |       |

---

|                |     |       |       |      |       |
|----------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 115 M-sBi 5000 | 1   | . 017 | . 038 | 2.18 | . 391 |
|                | 2.5 | . 045 | . 038 |      |       |
|                |     |       | . 038 |      |       |

---

|               |    |       |       |      |       |
|---------------|----|-------|-------|------|-------|
| 122 M-sBi 500 | 5  | . 082 | . 123 | 7.66 | . 137 |
|               | 10 | . 153 | . 125 |      |       |
|               |    |       | . 123 |      |       |

---

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

T = 650<sup>0</sup> C / PH<sub>2</sub>O = 800 - 1500 b / 2m

|                |     |       |       |      |       |
|----------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 124 M-sBi 5000 | 1   | . 020 | . 017 | 0.92 | . 164 |
|                | 2.5 | . 040 | . 017 |      |       |
|                |     |       | . 018 |      |       |
| 125 M-sBi 5000 | 1   | . 018 | . 016 | 0.95 | . 170 |
|                | 2.5 | . 035 | . 015 |      |       |
|                |     |       | . 015 |      |       |
| 166 M-sBi 5000 | 1   | . 018 | . 030 | 1.90 | . 340 |
|                | 2.5 | . 035 | . 030 |      |       |
|                |     |       | . 032 |      |       |
| 167 M-sBi 5000 | 1   | . 015 | . 018 | 1.24 | . 220 |
|                | 2.5 | . 038 | . 020 |      |       |
|                |     |       | . 019 |      |       |
| 170 M-sBi 5000 | 1   | . 015 | . 016 | 1.11 | . 199 |
|                | 2.5 | . 033 | . 015 |      |       |
|                |     |       | . 016 |      |       |
| 193 M-sBi 500  | 5   | . 032 | . 043 | 6.24 | . 112 |
|                | 10  | . 060 | . 038 |      |       |
|                |     |       | . 039 |      |       |

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{C} / \text{PH}_2\text{O} = 500 - 1500 \text{ b} / 2\text{m}$

|                |           |       |      |       |
|----------------|-----------|-------|------|-------|
| 123 M-sBi 500  | 2.5 . 045 | . 063 | 3.63 | . 065 |
|                | 5 . 083   | . 063 |      |       |
|                |           | . 063 |      |       |
| 130 M-sBi 500  | 1 . 014   | . 024 | 1.72 | . 031 |
|                | 2.5 . 035 | . 024 |      |       |
|                |           | . 024 |      |       |
| 131 M-sBi 500  | 1 . 014   | . 020 | 1.49 | . 027 |
|                | 2.5 . 033 | . 020 |      |       |
|                |           | . 020 |      |       |
| 132 M-sBi 5000 | 1 . 014   | . 019 | 1.33 | . 238 |
|                | 2.5 . 035 | . 019 |      |       |
|                |           | . 019 |      |       |
| 133 M-sBi 5000 | 1 . 017   | . 026 | 1.58 | . 284 |
|                | 2.5 . 035 | . 025 |      |       |
|                |           | . 025 |      |       |
| 136 M-sBi 500  | 2.5 . 040 | . 050 | 3.33 | . 059 |
|                | 5 . 070   | . 050 |      |       |
|                |           | . 052 |      |       |
| 137 M-sBi 5000 | 1 . 014   | . 018 | 1.25 | . 224 |
|                | 2.5 . 035 | . 018 |      |       |
|                |           | . 018 |      |       |

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 500 - 1500 \text{ b} / 2\text{m}$

|               |     |       |       |      |       |
|---------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 140 M-sBi 500 | 2.5 | . 032 | . 030 | 2.20 | . 039 |
|               | 5   | . 063 | . 028 |      |       |
|               |     |       | . 028 |      |       |
| 176 M-sBi 500 | 5   | . 055 | . 090 | 8.13 | . 145 |
|               | 10  | . 105 | . 088 |      |       |
|               |     |       | . 088 |      |       |
| 178 M-sBi 500 | 5   | . 057 | . 093 | 8.22 | . 147 |
|               | 10  | . 110 | . 093 |      |       |
|               |     |       | . 093 |      |       |

$T = 550^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b} / 2\text{m}$

|               |     |       |       |      |       |
|---------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 13 M-sBi 5000 | 1   | . 014 | . 023 | 1.64 | . 294 |
|               | 2.5 | . 035 | . 023 |      |       |
|               |     |       | . 022 |      |       |
| 14 M-sBi 5000 | 1   | . 015 | . 030 | 2.07 | . 370 |
|               | 2.5 | . 038 | . 030 |      |       |
|               |     |       | . 032 |      |       |
| 16 M-sBi 5000 | 1   | . 015 | . 016 | 1.25 | . 224 |
|               | 2.5 | . 033 | . 018 |      |       |
| 18 M-sBi 5000 | 2.5 | . 032 | . 033 | 2.60 | . 466 |
|               | 5   | . 061 | . 033 |      |       |
|               |     |       | . 033 |      |       |

- 22 -

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

$T = 550^{\circ} \text{ C}$   $\phi_{\text{cPH}_2\text{O}} = 250 - 500 \text{ b}$  / 2m

|               |     |       |       |       |       |
|---------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 19 M-sBi 5000 | 1   | . 015 | . 025 | 1.73  | . 310 |
|               | 2.5 | . 035 | . 023 |       |       |
|               |     |       | . 025 |       |       |
| 20 M-sBi 500  | 1   | . 015 | . 039 | 2.75  | . 049 |
|               | 2.5 | . 035 | . 039 |       |       |
|               | 5   | . 068 | . 038 |       |       |
| 21 M-sBi 500  | 5   | . 065 | . 083 | 6.72  | . 121 |
|               | 10  | . 122 | . 084 |       |       |
|               |     |       | . 085 |       |       |
| 22 M-sBi 500  | 5   | . 087 | . 135 | 7.82  | . 140 |
|               | 10  | . 158 | . 131 |       |       |
|               |     |       | . 130 |       |       |
| 23 M-sBi 5000 | 1   | . 020 | . 037 | 1. 89 | . 339 |
|               | 2.5 | . 045 | . 036 |       |       |
|               |     |       | . 036 |       |       |
| 24 M-sBi 5000 | 1   | . 020 | . 033 | 1.63  | . 291 |
|               | 2.5 | . 050 | . 033 |       |       |
|               |     |       | . 029 |       |       |
| 101 M-sBi 500 | 5   | . 080 | . 145 | 9.35  | . 167 |
|               | 10  | . 150 | . 150 |       |       |
|               |     |       | . 145 |       |       |

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

T = 550° C / PH<sub>2</sub>O = 250 - 500 b 2m

116 M-sBi 5000 1 . 017 . 040 2.36 . 423

2.5 . 042 . 040

. 040

117 M-sBi 5000 1 . 019 . 019 1.05 . 188

2.5 . 040 . 022

. 019

142 M-sBi 5000 1 . 015 . 024 1.41 . 253

2.5 . 042 . 022

. 020

194 M-sBi 5000 1 . 010 . 015 1.00 . 179

2.5 . 025 . 010

. 010

T = 500° C / PH<sub>2</sub>O = 300 - 500 b 2m

25 M-sBi 5000 2.5 . 045 . 043 2.42 . 433

5 . 084 . 043

. 043

28 M-sBi 5000 2.5 . 041 . 045 2.86 . 514

5 . 082 . 047

. 048

29 M-sBi 5000 1 . 018 . 025 1.45 . 260

2.5 . 043 . 023

. 025

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

T = 500° C / PH<sub>2</sub>O = 300 - 500 b 2m

|                |           |       |      |       |
|----------------|-----------|-------|------|-------|
| 51 M-sBi 5000  | 1 . 019   | . 028 | 1.62 | . 290 |
|                | 2.5 . 045 | . 030 |      |       |
|                |           | . 030 |      |       |
| 52 M-sBi 5000  | 2.5 . 040 | . 045 | 2.74 | . 490 |
|                | 5 . 075   | . 043 |      |       |
|                |           | . 043 |      |       |
| 67 M-sBi 5000  | 2.5 . 047 | . 060 | 3.24 | . 580 |
|                | 5 . 090   | . 060 |      |       |
|                |           | . 060 |      |       |
| 68 M-sBi 5000  | 1 . 019   | . 045 | 2.36 | . 422 |
|                | 2.5 . 048 | . 045 |      |       |
|                |           | . 046 |      |       |
| 82 M-sBi 5000  | 1 . 022   | . 033 | 1.62 | . 290 |
|                | 2.5 . 045 | . 033 |      |       |
|                |           | . 035 |      |       |
| 83 M-sBi 500   | 5 . 082   | . 150 | 9.38 | . 168 |
|                | 10 . 155  | . 150 |      |       |
|                |           | . 150 |      |       |
| 118 M-sBi 5000 | 2.5 . 042 | . 053 | 3.23 | . 578 |
|                | 5 . 078   | . 053 |      |       |
|                |           | . 053 |      |       |

T a b e l l e 2 c (Fortsetzung)

$T = 500^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 300 - 500 \text{ b}$  2m

|               |     |       |       |       |       |
|---------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 143 M-sBi 500 | 1   | . 017 | . 043 | 2.62  | . 047 |
|               | 2.5 | . 040 | . 043 |       |       |
|               |     |       | . 043 |       |       |
| 188 M-sBi 500 | 5   | . 055 | . 115 | 10.46 | . 188 |
|               | 10  | . 110 | . 110 | 10.46 |       |
|               |     |       | . 120 |       |       |
| 190 M-sBi 500 | 5   | . 053 | . 070 | 6.67  | . 120 |
|               | 10  | . 105 | . 070 |       |       |
|               |     |       | . 070 |       |       |

T a b e l l e 2 d

Fe - Bestimmungen der Biotitphasen.

T = 700° C / PH<sub>2</sub>O = 1000 - 2 000 b

| Versuch<br>Nr. | Biotit-<br>menge<br>(ppm) | Eichlösungen<br>Fe Extink-<br>(ppm)tion | Biotitphasen<br>Extink-<br>tion | Fe<br>(ppm) | Fe<br>(m-Mol) |
|----------------|---------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------|---------------|
| 95 M-sBi       | 10                        | 1 . 017                                 | . 025                           | 1.47        | . 263         |
|                |                           | 2.5 . 043                               | . 026                           |             |               |
|                |                           |                                         | . 024                           |             |               |
| 97 M-sBi       | 100                       | 5 . 070                                 | . 100                           | 7.40        | . 132         |
|                |                           | 10 . 133                                | . 103                           |             |               |
|                |                           |                                         | . 105                           |             |               |
| 98 M-sBi       | 10                        | 1 . 018                                 | . 033                           | 1.91        | . 342         |
|                |                           | 2.5 . 040                               | . 032                           |             |               |
|                |                           |                                         | . 035                           |             |               |
| 103 M-sBi      | 100                       | 2.5 . 039                               | . 065                           | 4.10        | . 074         |
|                |                           | 5 . 075                                 | . 063                           |             |               |
|                |                           |                                         | . 063                           |             |               |
| 104 M-sBi      | 10                        | 2.5 . 035                               | . 037                           | 2.59        | . 464         |
|                |                           | 5 . 065                                 | . 035                           |             |               |
|                |                           |                                         | . 035                           |             |               |
| 105 M-sBi      | 10                        | 1 . 015                                 | . 028                           | 1.83        | . 328         |
|                |                           | 2.5 . 038                               | . 028                           |             |               |
|                |                           |                                         | . 028                           |             |               |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 700^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 1000 - 2000 \text{ b}$

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 108 M-sBi 100 | 2.5 . 050 | . 045 | 2.25 | . 040 |
|---------------|-----------|-------|------|-------|

. 045

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 145 M-sBi 100 | 2.5 . 047 | . 049 | 2.62 | . 046 |
|---------------|-----------|-------|------|-------|

|         |       |
|---------|-------|
| 5 . 090 | . 048 |
|---------|-------|

. 050

|               |         |       |      |       |
|---------------|---------|-------|------|-------|
| 146 M-sBi 100 | 1 . 020 | . 040 | 2.08 | . 037 |
|---------------|---------|-------|------|-------|

|           |       |
|-----------|-------|
| 2.5 . 046 | . 040 |
|-----------|-------|

. 040

|               |         |       |      |       |
|---------------|---------|-------|------|-------|
| 147 M-sBi 100 | 5 . 090 | . 135 | 7.57 | . 135 |
|---------------|---------|-------|------|-------|

|          |       |
|----------|-------|
| 10 . 170 | . 133 |
|----------|-------|

. 133

$T = 650^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 800 - 1500 \text{ b}$

|               |         |       |      |       |
|---------------|---------|-------|------|-------|
| 111 M-sBi 100 | 5 . 077 | . 133 | 8.75 | . 157 |
|---------------|---------|-------|------|-------|

|          |       |
|----------|-------|
| 10 . 148 | . 133 |
|----------|-------|

. 135

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 114 M-sBi 100 | 2.5 . 045 | . 135 | 7.83 | . 140 |
|---------------|-----------|-------|------|-------|

|         |       |
|---------|-------|
| 5 . 083 | . 135 |
|---------|-------|

. 135

|               |         |       |      |       |
|---------------|---------|-------|------|-------|
| 115 M-sBi 100 | 5 . 083 | . 100 | 6.25 | . 111 |
|---------------|---------|-------|------|-------|

|          |       |
|----------|-------|
| 10 . 155 | . 100 |
|----------|-------|

. 100

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 650^{\circ} \text{C} / \text{PH}_2\text{O} = 800 - 1500 \text{ b}$

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 122 M-sBi 10  | 2.5 . 045 | . 045 | 2.61 | . 467 |
|               | 5 . 083   | . 044 |      |       |
|               |           | . 045 |      |       |
| 124 M-sBi 10  | 2.5 . 035 | . 028 | 2.00 | . 359 |
|               | 5 . 060   | . 024 |      |       |
|               |           | . 026 |      |       |
| 125 M-sBi 100 | 1 . 015   | . 030 | 2.07 | . 038 |
|               | 2.5 . 035 | . 030 |      |       |
|               |           | . 030 |      |       |
| 166 M-sBi 10  | 1 . 015   | . 020 | 1.33 | . 239 |
|               | 2.5 . 037 | . 020 |      |       |
|               |           | . 020 |      |       |
| 167 M-sBi 10  | 2.5 . 036 | . 016 | 1.12 | . 200 |
|               | 5 . 071   | . 016 |      |       |
|               | . 0       | . 016 |      |       |
| 170 M-sBi 10  | 1 . 015   | . 021 | 1.23 | . 219 |
|               | 2.5 . 033 | . 018 |      |       |
|               |           | . 018 |      |       |
| 193 M-sBi 100 | 5 . 052   | . 062 | 6.10 | . 110 |
|               | 10 . 100  | . 060 |      |       |
|               |           | . 062 |      |       |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{C} / \text{PH}_2\text{O} = 500 - 1500 \text{ b}$

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 123 M-sBi 100 | 2.5 . 045 | . 048 | 2.71 | . 048 |
|               | 5 . 085   | . 048 |      |       |
|               |           | . 050 |      |       |

|              |           |       |      |       |
|--------------|-----------|-------|------|-------|
| 130 M-sBi 10 | 2.5 . 030 | . 029 | 2.48 | . 444 |
|              | 5 . 055   | . 028 |      |       |
|              |           | . 030 |      |       |

|              |           |       |      |       |
|--------------|-----------|-------|------|-------|
| 131 M-sBi 10 | 1 . 013   | . 033 | 2.50 | . 448 |
|              | 2.5 . 033 | . 033 |      |       |
|              |           | . 035 |      |       |

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 132 M-sBi 100 | 2.5 . 037 | . 045 | 3.33 | . 060 |
|               | 5 . 065   | . 045 |      |       |
|               |           | . 045 |      |       |

|               |           |       |      |       |
|---------------|-----------|-------|------|-------|
| 133 M-sBi 100 | 2.5 . 035 | . 043 | 3.22 | . 058 |
|               | 5 . 065   | . 045 |      |       |
|               |           | . 044 |      |       |

|               |          |       |      |       |
|---------------|----------|-------|------|-------|
| 136 M-sBi 100 | 5 . 063  | . 120 | 9.60 | . 172 |
|               | 10 . 125 | . 118 |      |       |
|               |          | . 120 |      |       |

|              |           |       |      |       |
|--------------|-----------|-------|------|-------|
| 137 M-sBi 10 | 1 . 013   | . 022 | 1.70 | . 305 |
|              | 2.5 . 030 | . 020 |      |       |
|              |           | . 019 |      |       |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 600^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 500 - 1500 \text{ b}$

|               |     |       |       |      |       |
|---------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 140 M-sBi 10  | 1   | . 015 | . 020 | 1.33 | . 239 |
|               | 2.5 | . 038 | . 020 |      |       |
|               |     |       | . 020 |      |       |
| 176 M-sBi 10  | 2.5 | . 032 | . 032 | 2.60 | . 466 |
|               | 5   | . 060 | . 030 |      |       |
|               |     |       | . 032 |      |       |
| 178 M-sBi 100 | 5   | . 060 | . 078 | 6.60 | . 118 |
|               | 10  | . 115 | . 078 |      |       |
|               |     |       | . 078 |      |       |

$T = 550^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b}$

|              |     |       |       |      |       |
|--------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 13 M-sBi 10  | 1   | . 017 | . 018 | 1.10 | . 197 |
|              | 2.5 | . 040 | . 019 |      |       |
|              |     |       | . 020 |      |       |
| 14 M-sBi 100 | 2.5 | . 037 | . 060 | 4.44 | . 080 |
|              | 5   | . 065 | . 059 |      |       |
|              |     |       | . 060 |      |       |
| 16 M-sBi 10  | 1   | . 015 | . 026 | 1.79 | . 321 |
|              | 2.5 | . 035 | . 025 |      |       |
|              | 5   | . 065 | . 026 |      |       |
| 18 M-sBi 10  | 1   | . 014 | . 030 | 2.14 | . 384 |
|              | 2.5 | . 035 | . 030 |      |       |
|              |     |       | . 030 |      |       |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 550^{\circ} \text{C} / \text{PH}_2\text{O} = 250 - 500 \text{ b}$

|           |     |           |       |      |       |
|-----------|-----|-----------|-------|------|-------|
| 19 M-sBi  | 10  | 2.5 . 041 | . 050 | 3.03 | . 542 |
|           |     | 5 . 083   | . 050 |      |       |
|           |     |           | . 053 |      |       |
| 20 M-sBi  | 100 | 1 . 020   | . 018 | . 92 | . 017 |
|           |     | 2.5 . 045 | . 018 |      |       |
|           |     |           | . 015 |      |       |
| 21 M-sBi  | 100 | 2.5 . 050 | . 053 | 2.80 | . 050 |
|           |     | 5 . 088   | . 052 |      |       |
|           |     |           | . 053 |      |       |
| 22 M-sBi  | 100 | 5 . 091   | . 128 | 7.27 | . 130 |
|           |     | 10 . 170  | . 130 |      |       |
|           |     |           | . 129 |      |       |
| 23 M-sBi  | 10  | 2.5 . 028 | . 021 | 2.09 | . 375 |
|           |     | 5 . 055   | . 024 |      |       |
|           |     |           | . 023 |      |       |
| 24 M-sBi  | 100 | 1 . 014   | . 016 | 1.26 | . 021 |
|           |     | 2.5 . 030 | . 016 |      |       |
|           |     |           | . 015 |      |       |
| 101 M-sBi | 100 | 5 . 077   | . 125 | 8.34 | . 150 |
|           |     | 10 . 145  | . 123 |      |       |
|           |     |           | . 125 |      |       |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

T ± 550° C / PH<sub>2</sub>O = 250 - 500 b

|               |    |       |       |       |       |
|---------------|----|-------|-------|-------|-------|
| 116 M-sBi 100 | 5  | . 080 | . 144 | 9.36  | . 167 |
|               | 10 | . 155 | . 148 |       |       |
|               |    |       | . 148 |       |       |
| 117 M-sBi 100 | 5  | . 076 | . 108 | 7.55  | . 136 |
|               | 10 | . 138 | . 108 |       |       |
|               |    |       | . 108 |       |       |
| 142 M-sBi 100 | 5  | . 072 | . 143 | 10.00 | . 179 |
|               | 10 | . 138 | . 143 |       |       |
|               |    |       | . 143 |       |       |
| 194 M-sBi 100 | 5  | . 042 | . 085 | 10.61 | . 190 |
|               | 10 | . 083 | . 088 |       |       |
|               |    |       | . 085 |       |       |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 500^{\circ} \text{ C} / \text{PH}_2\text{O} = 300 - 500 \text{ b}$

|          |     |     |       |       |       |       |
|----------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| 25 M-sBi | 10  | 1   | . 020 | . 035 | 1.80  | . 322 |
|          |     | 2.5 | . 048 | . 035 |       |       |
|          |     |     |       | . 035 |       |       |
| 28 M-sBi | 10  | 1   | . 020 | . 035 | 1.62  | . 290 |
|          |     | 2.5 | . 050 | . 033 |       |       |
|          |     |     |       | . 033 |       |       |
| 29 M-sBi | 100 | 5   | . 087 | . 100 | 5.88  | . 105 |
|          |     | 10  | . 165 | . 102 |       |       |
|          |     |     |       | . 100 |       |       |
| 51 M-sBi | 10  | 1   | . 019 | . 024 | 1.36  | . 243 |
|          |     | 2.5 | . 040 | . 025 |       |       |
|          |     |     |       | . 023 |       |       |
| 52 M-sBi | 100 | 5   | . 065 | . 125 | 10.00 | . 179 |
|          |     | 10  | . 120 | . 125 |       |       |
|          |     |     |       | . 123 |       |       |
| 67 M-sBi | 10  | 1   | . 020 | . 020 | 1.03  | . 185 |
|          |     | 2.5 | . 048 | . 020 |       |       |
|          |     |     |       | . 018 |       |       |
| 68 M-sBi | 10  | 1   | . 019 | . 031 | 1.66  | . 297 |
|          |     | 2.5 | . 048 | . 032 |       |       |
|          |     |     |       | . 033 |       |       |

T a b e l l e 2 d (Fortsetzung)

$T = 500^{\circ} C$ ,  $PH_2O = 500 - 500 b$

|               |     |       |       |      |       |
|---------------|-----|-------|-------|------|-------|
| 50 M-SBi 10   | 1   | . 018 | . 037 | 2.24 | . 401 |
|               | 2.5 | . 040 | . 038 |      |       |
|               |     |       | . 038 |      |       |
| 85 M-SBi 100  | 1   | . 016 | . 025 | 1.57 | . 028 |
|               | 2.5 | . 040 | . 025 |      |       |
|               |     |       | . 025 |      |       |
| 115 M-SBi 100 | 2.5 | . 041 | . 083 | 5.55 | . 096 |
|               | 5   | . 075 | . 080 |      |       |
|               |     |       | . 083 |      |       |
| 145 M-SBi 100 | 5   | . 070 | . 113 | 8.21 | . 147 |
|               | 10  | . 148 | . 115 |      |       |
|               |     |       | . 115 |      |       |
| 185 M-SBi 100 | 2.5 | . 028 | . 044 | 4.09 | . 073 |
|               | 5   | . 055 | . 045 |      |       |
|               |     |       | . 045 |      |       |
| 225 M-SBi 100 | 2.5 | . 032 | . 053 | 4.20 | . 075 |
|               | 5   | . 000 | . 053 |      |       |
|               |     |       | . 053 |      |       |

Tabelle 3

Untersuchungen am System  $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 - (Mg,Fe)Cl_2 - KCl - H_2O$

| Versuch<br>Nr. | Temperatur<br>(°C) | PH <sub>2</sub> O<br>(bär) | Versuchs-<br>dauer<br>(Std) | Ausgangssubstanzen<br>Salzphase | Biotit                                  | Molver-<br>hältnis<br>$K_{\text{Biotit}}^{+sg}$ | Reaktions-<br>produkte |
|----------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|
| 8 M-sBi        | 650                | 1000                       | 161                         | FeCl <sub>2</sub>               | $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$               | 0 : 1                                           | Bi + Chl.              |
| 111 M-sBi      | 650                | 1000                       | 113                         | FeCl <sub>2</sub> + KCl         | $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$               | 1 : 1                                           | Biotit                 |
| 120 M-sBi      | 650                | 1000                       | 122                         | MgCl <sub>2</sub> + KCl         | $K(Mg_{25}Fe_{75})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ | 0,5 : 1                                         | Bi + Chl.              |
| 166 M-sBi      | 650                | 1500                       | 91                          | FeCl <sub>2</sub> + KCl         | $K(Mg_{75}Fe_{25})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ | 2 : 1                                           | Biotit                 |
| 172 M-sBi      | 650                | 1500                       | 88                          | MgCl <sub>2</sub> + KCl         | $K(Mg_{50}Fe_{50})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ | 2 : 1                                           | Biotit                 |
| 164 M-sBi      | 650                | 2000                       | 90                          | FeCl <sub>2</sub> + KCl         | $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$               | 2 : 1                                           | Bi + Chl.              |
| 165 M-sBi      | 650                | 2000                       | 90                          | FeCl <sub>2</sub> + KCl         | $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$               | 3 : 1                                           | Biotit                 |
| 138 M-sBi      | 600                | 1000                       | 167                         | $(Mg_{10}Fe_{90})Cl_2 + KCl$    | $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$               | 0,5 : 1                                         | Bi + Chl.              |
| 131 M-sBi      | 600                | 1000                       | 142                         | $(Mg_{40}Fe_{60})Cl_2 + KCl$    | $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$               | 0,7 : 1                                         | Biotit                 |
| 182 M-sBi      | 600                | 1000                       | 168                         | MgCl <sub>2</sub> + KCl         | $K(Mg_{75}Fe_{25})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ | 1 : 1                                           | Bi + Chl.              |

T a b e l l e 3 (Fortsetzung)

|           |     |      |     |                                                          |                                                                                   |          |            |
|-----------|-----|------|-----|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|------------|
| 178 M-sBi | 600 | 1500 | 168 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 1,5 : 1  | Biotit     |
| 177 M-sBi | 600 | 2000 | 144 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 2 : 1    | Bt + Chl.  |
| 174 M-sBi | 600 | 1500 | 168 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 1 : 1    | Bt + Chl.  |
| 102 M-sBi | 550 | 300  | 210 | $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{K}(\text{Mg}_{50}\text{Fe}_{50})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,1 : 1  | Bt + Chl.  |
| 116 M-sBi | 550 | 300  | 240 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 9,75 : 1 | Biotit     |
| 16 M-sBi  | 550 | 350  | 157 | $\text{MgCl}_2 + \text{KF}$                              | $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 2 : 1    | Biotit     |
| 196 M-sBi | 550 | 500  | 279 | $(\text{Mg}_{40}\text{Fe}_{60})\text{Cl}_2 + \text{KCl}$ | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 1,5 : 1  | Bt + Chl.  |
| 142 M-sBi | 550 | 500  | 264 | $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 2 : 1    | Biotit     |
| 181 M-sBi | 550 | 1500 | 264 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 1 : 1    | Bt + Chl.  |
| 152 M-sBi | 550 | 1500 | 190 | $(\text{Mg}_{50}\text{Fe}_{50})\text{Cl}_2 + \text{KCl}$ | $\text{K}(\text{Mg}_{50}\text{Fe}_{50})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 2 : 1    | Bt + Chl.  |
| 180 M-sBi | 550 | 1500 | 264 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 2,2 : 1  | Bt + Chl.  |
| 179 M-sBi | 550 | 1500 | 264 | $\text{FeCl}_2 + \text{KCl}$                             | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 3 : 1    | Bt + Chl.  |
| 3 M-sBi   | 500 | 1000 | 528 | $\text{FeCl}_2$                                          | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 0 : 1    | Chl.+Talk. |
| 9 M-sBi   | 500 | 2000 | 408 | $\text{FeCl}_2$                                          | $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                             | 0 : 1    | Chl.+Talk. |
| 25 M-sBi  | 500 | 300  | 399 | $\text{FeCl}_2 + \text{KF}$                              | $\text{K}(\text{Mg}_{75}\text{Fe}_{25})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 2 : 1    | Biotit     |

T a b e l l e 3 (Fortsetzung)

|           |     |      |     |                                                          |                                                                                                        |         |           |
|-----------|-----|------|-----|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|
| 69 M-sBi  | 500 | 300  | 432 | MgCl <sub>2</sub> + KCl                                  | K(Mg <sub>25</sub> Fe <sub>75</sub> ) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> | 1 : 1   | Bi + Chl. |
| 119 M-sBi | 500 | 300  | 350 | (Mg <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> )Cl <sub>2</sub> +KCl | KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                   | 1 : 1   | Bi + Chl. |
| 143 M-sBi | 500 | 500  | 407 | MgCl <sub>2</sub> + KCl                                  | KFe <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                   | 2 : 1   | Biotit    |
| 162 M-sBi | 500 | 500  | 384 | MgCl <sub>2</sub> + KCl                                  | K(Mg <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> ) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> | 1,5 : 1 | Bi + Chl. |
| 188 M-sBi | 500 | 500  | 456 | FeCl <sub>2</sub> + KCl                                  | KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                   | 2 : 1   | Biotit    |
| 190 M-sBi | 500 | 500  | 456 | MgCl <sub>2</sub> + KCl                                  | K(Mg <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> ) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> | 2 : 1   | Bi + Chl. |
| 144 M-sBi | 500 | 1000 | 407 | MgCl <sub>2</sub> + KCl                                  | KFe <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                   | 2 : 1   | Bi + Chl. |

Bi = Biotit

Chl.= Chlorit

Meinem verehrten Lehrer,  
Herrn Professor Dr. E. H E L L N E R

danke ich herzlich für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung.

Herrn Dozent Dr. H. FRIEDRICHSEN bin ich dankbar für seine kritischen Diskussionen und wertvollen Anregungen.

Herrn Dr. T. DEBAERDEMAEKER danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Erstellung der Computerprogramme und  
Frl. S. HORSCHT für ihre freundliche Hilfe bei der Herstellung der Zeichnungen.

Mein Dank gilt ferner der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die apparative Unterstützung, die erst die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Auch den Angestellten des Mineralogischen Institutes der Universität Marburg und meinen Kommilitonen möchte ich meinen Dank aussprechen für ihre Hilfsbereitschaft.

## Lebenslauf.

Am 27.10.1938 wurde ich, Sigmar Schulien, in Neufechingen, Kreis Saarbrücken, als drittes Kind des Bundesbahnoberspektors Jakob Schulien und seiner Ehefrau Amalie, geb.

Kohl, geboren.

Ab Herbst 1945 besuchte ich zunächst die Katholische Volksschule in Besseringen/Saar und anschließend das Staatliche Realgymnasium in Merzig/Saar. Der Besuch des Realgymnasiums wurde mit dem Abitur im März 1959 abgeschlossen.

Im Sommersemester 1959 begann ich das Studium der Naturwissenschaften an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Dort bestand ich im Sommersemester 1961 die Vordiplomprüfung in Geologie. Im Wintersemester 1961 setzte ich das Studium zunächst am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Christian-Albrecht-Universität in Kiel und ab Sommersemester 1964 an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn fort, wo ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Hellner eine Diplomarbeit mit dem Thema "Fe/Mg- Verteilung zwischen Olivin und koexistierenden Salzlösungen" anfertigte. Eine gekürzte Fassung der Diplomarbeit wurde in der Zeitschrift "Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, Jahrgang 1970" veröffentlicht. Im Sommersemester 1967 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für Mineralogie.

Seit Frühjahr 1971 bin ich verheiratet und seit dieser Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Professor Dr. E. HELLNER im Mineralogischen Institut der Philipps - Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Allmann, Barth, Besson, Claussen, Dehnicke, Eistert, Firtion, Fischer, von Fragstein, Furberg, Gaschütz, Grewe, Hellner, Jacobshagen, Jung, Juza, Kockel, Koller, Kuhn, Lohse, Luck, Mahr, Martin, Nöth, Richter, Rost, Schäfer, M. Schmidt, P. Schmidt, Schömer, Schreyer, Seel, Seibold, Weise, Zedlitz.



